

## Table des matières

Table des matières .....	<b>1</b>
Réactions chimiques .....	<b>5</b>
BTS Agroéquipement 2003 et BTS Maintenance et après vente des équipement de travaux publics et de manutention .....	5
BTS Mise en forme des alliages moulés 2003.....	5
BTS Travaux Publics 2001 .....	5
Solutions aqueuses.....	<b>6</b>
BTS Fluides énergie environnement épreuve de physique 2001 , début .....	6
BTS Travaux publics 2002 : Début.....	6
BTS Industries Céramiques 2001 début.....	6
BTS Traitement des matériaux 2004.....	6
BTS Industries papetières 2004 .....	7
Équilibres chimiques.....	<b>8</b>
BTS Hygiène Propreté Environnement 2003 .....	8
BTS Métiers de l'eau 1999 : .....	8
BTS Contrôle Industriel et Régulation Automatique 2002 .....	8
Acides et bases en solution aqueuse.....	<b>10</b>
Acides et bases forts .....	<b>10</b>
BTS Mise en forme des matériaux par forgeage 2001 .....	10
BTS Fluides énergie environnement épreuve de physique 2001.....	10
Acides et bases faibles, constantes d'acidité.....	<b>11</b>
BTS Métiers de l'eau 2000 .....	11
BTS Productique textile 2002 .....	11
BTS Enveloppe du bâtiment 2001 .....	11
BTS esthétique cosmétique 2001.....	11
BTS Biochimiste 2004.....	12
Prédominances .....	<b>13</b>
BTS Communication graphique 2000.....	13
Solution tampon .....	<b>14</b>
BTS Communication graphique et productique graphique 2004.....	14
BTS Industries graphiques 2003.....	14
Dosages.....	<b>15</b>
BTS Bâtiment 2003.....	15
BTS Travaux publics 2002.....	15
BTS Bâtiment 2002.....	15
BTS Productique textile 2001 .....	16
BTS Industries Céramiques 2001 : suite.....	16
BTS Étude et Économie de la Construction 2003 .....	17
BTS Qualité dans les industries alimentaires et les bio-industries 2003.....	17
BTS Qualité dans les industries alimentaires et les bio-industries 2001 .....	18
BTS Analyses biologiques 2000 .....	19
BTS Fluides Energies Environnement 2003 .....	20
BTS Industries céramiques 2003 .....	20
BTS Industries papetières 2004 .....	21
BTS Industries papetières 2000 .....	22
BTS Qualité dans les industries alimentaires et les bio-industries 2004.....	24
Oxydo Réduction .....	<b>26</b>
Définitions et potentiels redox .....	<b>26</b>
BTS Fluides Energie Environnement 2004.....	26
BTS Alliages moulés 2004 .....	26

BTS Mise en forme des matériaux par forgeage 2001 .....	26
BTS Industries graphiques 2003 .....	27
BTS Etude et réalisation d'outillage 2003 .....	27
BTS Productique textile 2002 .....	28
BTS Communication graphique 2002.....	28
BTS Métiers de l'eau 1999 .....	29
BTS Industries papetières 2004 .....	29
<b>Electrolyse .....</b>	<b>31</b>
BTS Mise en forme des alliages moulés 2001.....	31
<b>Piles .....</b>	<b>32</b>
BTS Analyses biologiques 2001 .....	32
BTS Biochimiste 2000 .....	32
BTS Hygiène Propreté Environnement 2003 .....	32
BTS Domotique 2001 .....	33
BTS Industries céramiques 2001 .....	33
<b>Dosages .....</b>	<b>34</b>
BTS Travaux publics 2003.....	34
BTS Qualité dans les industries alimentaires et les bio-industries 2001 .....	34
BTS Hygiène Propreté Environnement 2004 .....	35
BTS Contrôle Industriel et Régulation Automatique 2001 .....	35
BTS Industries papetières 2000 .....	36
<b>Corrosion .....</b>	<b>37</b>
BTS Agroéquipement 2000 .....	37
BTS enveloppe du bâtiment 2002 .....	37
BTS Architecture intérieure 2004.....	38
BTS Travaux publics 2004.....	38
BTS Architecture intérieure 2001 .....	39
<b>Chimie générale .....</b>	<b>41</b>
<b>Solubilité.....</b>	<b>41</b>
BTS biochimiste 2002 .....	41
BTS Biotechnologies 2000.....	41
BTS Métiers de l'eau 2001 .....	41
BTS Industries papetières 2001 .....	42
BTS Métiers de l'eau 2003 .....	42
BTS Industries céramiques 2002 .....	43
BTS Industries papetières 2004 .....	43
BTS Communication graphique et productique graphique 2004.....	44
<b>Conductimétrie .....</b>	<b>45</b>
BTS Traitement de surface 2002 : .....	45
BTS Biotechnologie 2002 .....	46
BTS Biotechnologie 2003 .....	46
BTS Communication graphique 2002.....	47
BTS Esthétique Cosmétique 2004.....	47
<b>Complexes.....</b>	<b>49</b>
BTS Industries céramiques 2001 .....	49
BTS Métiers de l'eau 2003 .....	49
BTS Qualité dans les industries alimentaires et les bio-industries 2003.....	49
BTS Biotechnologies 2004.....	51
<b>Diagrammes binaires .....</b>	<b>53</b>
BTS chimiste 2000 : épreuve de génie chimique.....	53
BTS Contrôle Industriel et Régulation Automatique 2002 .....	54
BTS Cosmétique Esthétique 2004.....	55
<b>Cinétique .....</b>	<b>56</b>
BTS Biotechnologies 2001.....	56
BTS Peinture encres et adhésifs 2003.....	56

BTS Equipement Technique Energie 2000 .....	57
BTS Biochimiste 2001 : .....	57
BTS Industries Céréalières 2002 .....	57
BTS Analyses biologiques 2004 .....	58
<b>Energie nucléaire et radioactivité .....</b>	<b>59</b>
BTS Biochimiste 2001 .....	59
BTS Géologie appliquée 2003 .....	59
BTS Chimiste 2002 .....	60
BTS Contrôle Industriel et Régulation Automatique 2000 .....	60
BTS Biochimiste 2003 .....	61
BTS Biotechnologies 2004 .....	61
BTS Biotechnologie 2003 .....	62
<b>Chimie organique.....</b>	<b>63</b>
Fonctions .....	<b>63</b>
BTS Métiers de l'eau 2003 .....	63
BTS Qualité dans les industries alimentaires et les bio-industries 2003 .....	63
BTS Hygiène Propreté Environnement 2004 .....	63
Polymères .....	<b>64</b>
BTS Enveloppe du bâtiment 2003 .....	64
BTS Productique textile 2003 .....	64
BTS Plasturgie 2003 .....	64
BTS Industrie des Matériaux Souples 2003 .....	65
BTS Assistant en Création Industrielle 2004 .....	65
BTS Industrie des Matériaux Souples 2004 .....	65
BTS Productique bois 2004 .....	66
<b>Thermochimie .....</b>	<b>67</b>
Combustions .....	<b>67</b>
BTS Economie Sociale et familiale 2001 .....	67
BTS Agroéquipement 2001 .....	68
BTS Maintenance et après vente automobile 2000 .....	69
BTS Productique bois 2003 .....	69
BTS Maintenance et après vente automobile 2002 .....	70
BTS Maintenance et après vente automobile 2003 .....	70
BTS Bâtiment 2001 .....	71
BTS Agroéquipement 2002 et BTS Maintenance et après-vente des engins de Travaux Publics et de manutention 2002 .....	71
BTS Domotique 2001 .....	71
BTS Domotique 2002 .....	71
BTS Etudes et économie de la construction 2000 .....	72
BTS Systèmes constructifs bois et habitat 2000 .....	72
BTS Travaux publics 2002 .....	73
BTS Agroéquipement 2004 .....	73
BTS Enveloppe du bâtiment 2004 .....	73
BTS MAVA 2004 .....	74
BTS Productique bois 2004 .....	75
BTS Etudes et Economie de la construction 2004 .....	76
Atmosphère de combustion .....	<b>77</b>
BTS Maintenance et après vente automobile 2000 : .....	77
BTS Industries céramiques 2002 .....	77
BTS Moteurs à combustion interne 2000 .....	78
Enthalpies de réaction .....	<b>79</b>
BTS Métiers de l'eau 2003 .....	79
BTS Peintures, encres et adhésifs 2001 .....	79
BTS Analyses biologiques 2002 .....	79
BTS Qualité dans les industries alimentaires et les bio-industries .....	80

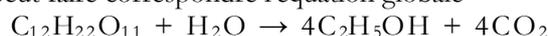
BTS Contrôle Industriel et Régulation Automatique 2001 .....	80
BTS Moteurs à combustion interne 2002 .....	80
BTS Traitement des matériaux 2004.....	81
<b>Analyse et traitement des eaux .....</b>	<b>82</b>
BTS Industries céramiques 2002 .....	82
BTS Contrôle Industriel et Régulation Automatique 2000 .....	82
BTS Hygiène propreté environnement 2001 .....	83
BTS Domotique 2003 .....	84
BTS Hygiène Propreté Environnement 2000 .....	84
BTS Communication graphique 2000.....	85
BTS Fluides Energies Environnement 2002 .....	85
BTS Industries papetières 2002 .....	86
BTS Métiers de l'eau 2000 .....	87
BTS Métiers de l'eau 1999 .....	87
BTS Domotique 2004 .....	87
BTS Industries céramiques 2004 .....	88
BTS Métiers de l'eau 2003 .....	88
<b>Chimie industrielle et sécurité .....</b>	<b>89</b>
BTS Productique textile 2003 .....	89
BTS Contrôle Industriel et Régulation Automatique 2002 .....	91

## Réactions chimiques

### *BTS Agroéquipement 2003 et BTS Maintenance et après vente des équipement de travaux publics et de manutention*

La recherche de nouveaux carburants a conduit les industriels à s'intéresser à l'alcool produit par la fermentation de jus sucrés.

On envisage celle du sucre ordinaire (saccharose) dont la molécule a pour formule  $C_{12}H_{22}O_{11}$  et qui est contenu dans la pulpe de betterave sucrière. Sous l'action de levures, le saccharose donne de l'éthanol  $C_2H_5OH$  selon un processus complexe auquel on peut faire correspondre l'équation globale



De quelle masse de saccharose faut-il théoriquement disposer pour obtenir 100 tonnes d'éthanol ?

On donne :

- masse molaire moléculaire du saccharose :  $M = 342 \text{ g mol}^{-1}$  ;
- masse molaire moléculaire de l'éthanol :  $M' = 46 \text{ g mol}^{-1}$ .

### *BTS Mise en forme des alliages moulés 2003*

Etude de l'alliage Tombac.

Données :

- Masses atomiques molaires :  $M(\text{Zn}) = 65 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g mol}^{-1}$
- Potentiels standard d'oxydo-réduction :  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} : 0,34 \text{ V}$      $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2 : 0\text{V}$      $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} : -0,76 \text{ V}$
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,
- $T = \theta + 273$ .

On souhaite déterminer la teneur en zinc d'un échantillon de tombac, laiton formé d'un alliage de cuivre et de zinc. On prélève une masse  $m = 5,0 \text{ g}$  de cet alliage finement broyé, et on le place dans une solution d'acide chlorhydrique en excès.

Un gaz se dégage qu'on recueille sur la cuve à eau. On mesure son volume  $V = 0,55 \text{ L}$ , alors que la pression est  $p = 101\,000 \text{ Pa}$  et la température  $\theta = 19^\circ\text{C}$ .

1. Montrer que la quantité de matière du gaz formé vaut sensiblement  $n = 23$  millimoles.
2. Pourquoi met-on « une solution d'acide chlorhydrique en excès » ?
3. Le cuivre et le zinc sont-ils attaqués par l'acide ? Justifier la réponse.
4. Ecrire l'équation de la réaction entre le métal attaqué et l'ion hydronium.
5. Déterminer la quantité de matière  $n'$  (en moles) du métal qui a réagi ainsi que sa masse  $m'$ .
6. Calculer la teneur «  $\tau$  » en zinc de l'alliage.

### *BTS Travaux Publics 2001*

La fabrication du fer s'effectue dans une tour appelée haut-fourneau. On le charge avec du coke (carbone C) et du minerai de fer dont la teneur massique en oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est 20 %.

En fin de transformation, on obtient du fer et du dioxyde de carbone. On mélange 30 kg de coke et  $10^3 \text{ kg}$  de minerai de fer.

1. Ecrire et équilibrer l'équation-bilan de la réaction qui se produit dans le haut-fourneau.
2. Calculer les nombres de moles des 2 réactifs présents avant la réaction. Quel est le réactif en excès ?
3. Calculer la masse de fer obtenu lorsque tout l'oxyde de fer a été consommé.
4. Calculer le volume de dioxyde de carbone gazeux dégagé, exprimé en  $\text{m}^3$ .

On donne

- les masses molaires atomiques en  $\text{g mol}^{-1}$

C	O	Fe
12	16	56

- le volume molaire  $V_M = 24 \text{ L mol}^{-1}$

## Solutions aqueuses

### *BTS Fluides énergie environnement épreuve de physique 2001 , début*

Pour déboucher les canalisations, on utilise des produits domestiques qui sont des solutions concentrées d'hydroxyde de sodium (ou soude).

Sur l'étiquette de l'un de ces produits, on lit

- densité :  $d = 1,2$  (soit une masse volumique  $\rho = 1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),
- contient 20 % en masse de soude.

1. Montrer que la concentration molaire  $C$  de la solution commerciale est voisine de  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
2. Quel volume de solution commerciale faut-il prélever pour obtenir 1 L de solution diluée de concentration  $C_1 = 3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ?

Suite dans *Acides et bases fortes* p 10

### *BTS Travaux publics 2002 : Début*

On prépare une solution de soude obtenue en dissolvant 2,4 g d'hydroxyde de sodium dans  $400 \text{ cm}^3$  d'eau.

1.
  - 1.1. Calculer la concentration molaire  $C_b$  de la solution de soude

Suite dans *Dosages* p 15

### *BTS Industries Céramiques 2001 début*

1. La solution titrante d'acide chlorhydrique utilisée a une concentration  $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Celle-ci est préparée à l'aide d'une solution mère d'acide chlorhydrique de pourcentage massique égal à 30% et de densité  $d = 1,15$ .

- 1.1. Calculer la concentration molaire de la solution mère.
- 1.2. Quel volume de la solution commerciale doit-on utiliser pour préparer 200 mL de cette solution titrante ?

Suite dans *Dosages* p 16

### *BTS Traitement des matériaux 2004*

Sur la notice de préparation et d'utilisation d'un réactif macrographique destiné à l'observation de la grosseur des grains ou de la structure d'alliages d'aluminium, on peut lire

#### *Réactif fluosulfurique*

Acide fluorhydrique:	$50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	Immersion à température ambiante
Acide sulfurique:	$196 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	pendant 5 minutes puis rinçage abondant
Eau :	q.s.p 1 L	en brossant doucement la surface.

On décide de préparer un volume de 100 mL de réactif fluosulfurique en mélangeant de l'acide fluorhydrique et de l'acide sulfurique préparés à partir de solutions commerciales.

Les indications inscrites sur les bouteilles commerciales sont les suivantes

Acide fluorhydrique
$M : 20,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
% : 40
$d : 1,13$

Acide sulfurique
$M : 98,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
% : 96
$d : 1,83$

On considérera que ces acides se comportent comme des acides forts.

1. Calculer les concentrations molaires volumiques de chacun des acides dans le réactif fluosulfurique.
2. Calculer les volumes des acides à prélever dans les bouteilles commerciales pour préparer les solutions acides entrant dans la composition des 100 mL de réactif fluosulfurique.
3. Écrire les réactions de ces acides dans l'eau. Calculer la concentration molaire volumique en ions hydrogène, fluorure et sulfate présents dans le réactif fluosulfurique.

**BTS Industries papetières 2004***Pour tout le problème*

Elément	H	C	O	Na	S	Ca
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	1,0	12,0	16,0	23,0	32,0	40,1

- Pour les calculs on assimilera les solutions à des solutions diluées.
- L'ion Na<sup>+</sup> est un ion spectateur (sans action) sur le plan acido-basique et en oxydoréduction.

On se propose d'étudier quelques propriétés de la liqueur blanche.

On prépare en laboratoire une liqueur blanche simplifiée, solution aqueuse de NaOH et de Na<sub>2</sub>S.

Elle sera notée (S<sub>0</sub>).

On prépare  $v_0 = 6$  L de solution (S<sub>0</sub>) de composition

Espèce	Nom	Ions en solution	C Concentration (mol · L <sup>-1</sup> )	Masse pesée (g)
NaOH	Hydroxyde de sodium (soude)	Na <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	1,50	360
Na <sub>2</sub> S	Sulfure de (di)sodium	2 Na <sup>+</sup> +S <sup>2-</sup>	0,250	voir plus bas
Eau	pour 6 L de solution			

Pour étudier les propriétés acido-basiques de la solution (S<sub>0</sub>) on réalise une solution dix fois plus diluée à partir d'une prise d'essai.

On notera (S<sub>1</sub>) cette solution diluée.

**1. 1 Généralités**

- 1.1. Calculer la concentration totale en ions sodium de la solution (S<sub>0</sub>).
- 1.2. Le sulfure de sodium apporté est en fait du sulfure hydraté de formule Na<sub>2</sub>S · 6 H<sub>2</sub>O. Quelle masse de ce sel faut-il peser pour préparer les 6 L de la solution (S<sub>0</sub>)?
- 1.3. On prépare  $v_1 = 100$  mL de solution (S<sub>1</sub>) par dilution de (S<sub>0</sub>) ; indiquer la liste du matériel (verrerie...) à utiliser et la méthode employée (tout schéma annoté est admis).

*Suite dans Dosages p 21*

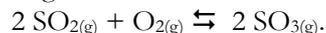
*Suite dans Oxydo Réduction p 29*

# Équilibres chimiques

## BTS Hygiène Propreté Environnement 2003

### SYNTHÈSE DU TRIOXYDE DE SOUFRE

On considère l'équilibre chimique homogène gazeux de formation du trioxyde de soufre (SO<sub>3</sub>) suivant :



A la température de 25°C et sous la pression standard, la variation d'enthalpie de la réaction est

$$\Delta H_r^\circ = -98,23 \text{ kJ}.$$

- Dans quel sens se déplace l'équilibre si la pression augmente à température constante ? Justifier.
- Dans quel sens se déplace l'équilibre si la température augmente à pression constante ? Justifier.
- Exprimer la constante d'équilibre ( $K_p$ ).
  - Rappeler la relation liant la pression partielle d'un gaz à la pression gazeuse totale.
- A 400°C, la pression totale du mélange gazeux à l'équilibre est de 1 bar.

Les mesures de quantité de matière à l'équilibre sont regroupées dans le tableau suivant

	SO <sub>3</sub> (g)	SO <sub>2</sub> (g)	O <sub>2</sub> (g)
Quantité de matière (mol)	0,364	0,456	0,180

Calculer la valeur numérique de la constante  $K_p$ .

## BTS Métiers de l'eau 1999 :

Un des procédés industriels de la préparation du dichlore peut être de faire agir du dioxygène sur du chlorure d'hydrogène. On obtient du dichlore et de la vapeur d'eau.

- Ecrire et équilibrer l'équation de la réaction.
- Cette réaction est en fait un équilibre chimique réalisé à 600 K. A cette température tous les corps sont à l'état gazeux et la variation d'enthalpie de la réaction dans le sens de la formation du dichlore vaut  $-57,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

On effectue la réaction dans les proportions stœchiométriques à partir d'une mole de dioxygène.

- Dans ces conditions le rendement de la réaction en dichlore est de 10 %. En déduire la composition du mélange à l'équilibre (quantités en moles).  
On rappelle que le rendement est le rapport entre la quantité de dichlore obtenue et la quantité théorique (si la réaction était totale).
- Pour améliorer le rendement comment doit-on faire varier
  - la pression, pourquoi ?
  - la température, pourquoi ?

## BTS Contrôle Industriel et Régulation Automatique 2002

### A propos de l'éthanol

On fabrique industriellement l'éthanol par hydratation de l'éthylène en présence d'un catalyseur (procédé Shell). On se propose d'étudier ici l'aspect thermodynamique de cette synthèse puis la séparation de l'éthanol du milieu réactionnel par distillation.

#### A - Étude thermodynamique

On fait réagir en phase gazeuse de l'éthylène (ou éthène) et de la vapeur d'eau pour produire de l'éthanol.

Cette réaction conduit à un équilibre de constante  $K$ , correspondant à l'équation bilan ci-dessous



- Réécrire l'équation bilan en utilisant les formules développées.
- Cette réaction est-elle une addition ou une substitution ?
- Exprimer la constante  $K$  relative à l'équilibre précédent en fonction des pressions partielles.
- Les réactifs étant introduits dans les proportions stœchiométriques, on appelle rendement noté  $\alpha$  le nombre de moles d'éthanol formé par mole d'éthylène initial.

Montrer que la constante d'équilibre  $K$  s'exprime en fonction de  $\alpha$  et de la pression totale  $p$  sous la

forme 
$$K = \frac{\alpha(2-\alpha)}{p(1-\alpha)^2}$$

5. Quelle est l'influence sur la valeur du rendement  $\alpha$

5.1. d'une élévation de température isobare ?

5.2. d'une élévation de pression isotherme ?

sachant qu'à  $T = 400$  K, l'enthalpie standard de réaction est  $\Delta H^\circ = -42,7$  kJ mol<sup>-1</sup>.

*B - Séparation de l'éthanol*

*Suite dans Diagrammes binaires p 54*

## Acides et bases en solution aqueuse

### Acides et bases forts

#### *BTS Mise en forme des matériaux par forgeage 2001*

Les solutions des bacs contenant de l'acide sulfurique doivent être régulièrement changées. On les stocke alors dans un bac de rétention de 100 m<sup>3</sup>.

On suppose que le bac est plein. Le *pH* de la solution contenue dans le bac de rétention est de 2,5. On verse de la soude afin de neutraliser cette solution.

Donnée :  $M(\text{NaOH}) = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Écrire l'équation bilan traduisant la neutralisation de la solution.
2. Quelle masse de soude doit-on utiliser pour obtenir un *pH* neutre ?

#### *BTS Fluides énergie environnement épreuve de physique 2001*

Pour déboucher les canalisations, on utilise des produits domestiques qui sont des solutions concentrées d'hydroxyde de sodium (ou soude).

Sur l'étiquette de l'un de ces produits, on lit

- densité :  $d = 1,2$  (soit une masse volumique  $\rho = 1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),
- contient 20 % en masse de soude.

1. Montrer que la concentration molaire  $C$  de la solution commerciale est voisine de  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
2. Quel volume de solution commerciale faut-il prélever pour obtenir 1 L de solution diluée de concentration  $C_1 = 3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ?
3. Quel volume de solution commerciale faut-il prélever pour obtenir 1 L de solution diluée de concentration  $C_1 = 3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ?
4. Les solutions de soude sont des solutions de base forte.
  - 4.1. Rappeler la définition d'une base selon Bronsted.
  - 4.2. Calculer le *pH* de la solution diluée.
5. Pour vérifier sa concentration, on dose 5 mL de la solution diluée par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
  - 5.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction.
  - 5.2. Pour obtenir l'équivalence, on doit verser 15 mL de la solution d'acide chlorhydrique. Calculer la concentration de la solution diluée. Retrouve-t-on la valeur souhaitée ?

Données :

Masses atomiques (molaires) : Oxygène :  $16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; Hydrogène :  $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ; Sodium :  $23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

## Acides et bases faibles, constantes d'acidité

### *BTS Métiers de l'eau 2000*

- Soit la solution A obtenue par dissolution de 0,896 dm<sup>3</sup> de chlorure d'hydrogène (mesuré dans les conditions normales de température et de pression) dans 4 litres d'eau.  
Calculer le *pH* de la solution A.
- Soit la solution B obtenue par dissolution de 1,070 g de chlorure d'ammonium dans 200 cm<sup>3</sup> d'eau .  
Calculer le *pH* de la solution B .  
Calculer le coefficient de dissociation  $\alpha$  de l'ion ammonium dans cette solution.

#### *Données*

- $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,25$  ;
- $M(\text{N}) = 14 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$ .
- Volume molaire gazeux :  $V_m = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$  (conditions normales de température et pression)
- ( les relations utilisées seront démontrées ).

### *BTS Productique textile 2002*

#### *Données*

- À 25°C, pour l'acide éthanoïque:  $pK_a = 4,8$

#### *Matériel disponible*

- Pipettes jaugées de 5, 10 et 15 mL
- Éprouvettes et burettes graduées
- Fioles jaugées de 100 et 1000 mL
- Pipeteurs et propipettes
- Pissette d'eau distillée

On dispose de 2 solutions A et B ayant le même *pH*. La solution A est une solution d'acide chlorhydrique, la solution B est une solution d'acide éthanoïque (ou acide acétique) de concentration :  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

- Quelle est la concentration de la solution d'acide chlorhydrique.  
Pour répondre à cette question, il est conseillé de calculer d'abord le *pH* de la solution éthanoïque
- Écrire l'équation-bilan de la mise en solution dans l'eau de l'acide éthanoïque.
- On dilue 100 fois la solution éthanoïque B.
  - 3.1. Choisir, dans la liste proposée, le matériel nécessaire pour préparer un litre de solution diluée B'.  
Décrire le mode opératoire.
  - 3.2. Calculer la concentration de la solution B' obtenue.
  - 3.3. Calculer la valeur du *pH* de la solution B'.

### *BTS Enveloppe du bâtiment 2001*

L'acide méthanoïque HCOOH est utilisé pour l'analyse de certains produits. On considère une solution de cet acide, de concentration molaire  $C = 0,10 \text{ mol L}^{-1}$  et de *pH* égal à 2,3.

- Ecrire l'équation-bilan de la dissolution de cet acide dans l'eau.
- Cet acide est-il un acide fort ou un acide faible ? Justifier la réponse.
- 3.1. Citer les différentes espèces chimiques présentes dans la solution.
  - 3.2. Calculer les concentrations molaires volumiques de ces espèces chimiques.
- Exprimer littéralement la constante d'acidité  $K_a$  de cet acide. En déduire sa valeur numérique.

#### *Donnée*

- Pour les solutions aqueuses, on admettra le résultat suivant :  $K_e = [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-14}$

### *BTS esthétique cosmétique 2001*

#### *Données :*

- Masses molaires atomiques en  $\text{g mol}^{-1}$   
 $M(\text{H}) = 1$      $M(\text{C}) = 12$      $M(\text{O}) = 16$      $M(\text{K}) = 39$      $M(\text{I}) = 127$

Une lotion traitante contient de l'acide lactique:  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$

La lotion a été obtenue à partir de la dissolution de 18 mg de cet acide dans un volume de 250 mL d'eau.

- Calculer la concentration en  $\text{mol L}^{-1}$  de la solution d'acide lactique.

2. Le pH d'une solution d'acide faible est donnée par la relation  $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c)$ .
- 2.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide lactique avec l'eau.
  - 2.2. Quelles grandeurs sont représentées par les lettres  $K_a$  et  $c$ ? Que signifient les notations  $pH$  et  $pK_a$ ? Donner l'expression de la constante d'acidité en fonction des concentrations des espèces chimiques présentes en solution.
  - 2.3. Préciser les conditions de validité de la relation :  $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log c)$ .
  - 2.4. Calculer le  $pH$  de la solution sachant que le  $pK_a$  de l'acide lactique est 3,9. Conclure.
3. Par, maladresse, une esthéticienne a versé de l'eau distillée dans la lotion. Comment varie le  $pH$  de la solution ?
- 4.
- 4.1. Comment désigne-t-on une solution qui permet de maintenir le  $pH$  constant par suite d'une dilution modérée
  - 4.2. Comment peut-on obtenir une lotion de  $pH$  égal à 3,9 à partir d'une solution d'acide lactique de concentration  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ?  
Quels réactifs demanderez-vous : acide chlorhydrique ou hydroxyde de sodium (soude) ? A volume constant calculer les concentrations des espèces " actives " pour  $pH = 3,9$ .

### BTS Biochimiste 2004

#### Etude de l'acide éthanóique

Le vinaigre est assimilé du point de vue acido-basique à une solution d'acide éthanóique de concentration  $C_0 = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$ .

1. On prélève un volume  $V_0 = 10,00 \text{ mL}$  de vinaigre que l'on dilue avec de l'eau distillée dans une fiole jaugée de volume  $V = 100,0 \text{ mL}$ .  
Calculer le  $pH$  de la solution S ainsi préparée.  
Justifier les approximations effectuées au cours de ce calcul.
2. On se propose de doser un volume  $V = 10,00 \text{ mL}$  de la solution S par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $C' = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ .
  - 2.1. La réaction prépondérante est:  

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}.$$
 Justifier cette affirmation
  - 2.2. Exprimer sa constante d'équilibre en fonction de  $K_a$  et  $K_c$  puis calculer sa valeur.
  - 2.3. Lorsque l'on a ajouté un volume  $V' = 5,00 \text{ mL}$  d'hydroxyde de sodium, préciser
    - les concentrations molaires des composés de la réaction prépondérante
    - les propriétés de la solution obtenue
    - le  $pH$  de cette solution .

Données:

A  $25^\circ\text{C}$  :  $pK_c = 14,00$  ;  $pK_a (\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,76$ .

## Prédominances

### BTS Communication graphique 2000

Une eau exempte de sels minéraux peut être obtenue par distillation. Quand on recueille l'eau distillée goutte à goutte, l'eau dissout une petite quantité de dioxyde de carbone (ou gaz carbonique) de formule  $\text{CO}_2$  présent dans l'air. Les valeurs des constantes d'acidité des couples acide/base que l'on peut obtenir à partir du dioxyde de carbone sont les suivantes

- Couple  $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$ ,  $K_{a1} = 4,5 \times 10^{-7}$ .
- Couple  $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ,  $K_{a2} = 4,8 \times 10^{-11}$ .

1. Représenter sur une échelle de  $pH$  les zones de prédominance de chacune des espèces mises en jeu dans les couples précédents.

2. Sur une eau distillée fraîchement préparée, une mesure de  $pH$  donne la valeur  $pH = 5,5$ . Donner l'expression du  $K_a$  pour le couple  $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$ .

3. Pour  $pH = 5,5$ , quelle est la valeur du rapport des concentrations :  $[\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2] / [\text{HCO}_3^-]$  ?

On désire préparer en vue d'un dosage, une solution de bleu de bromothymol (BBT). Pour cela, on dissout une petite quantité de BBT dans l'eau distillée préparée à la question 2 ( $pH = 5,5$ ).

Le  $pK_a$  du BBT a pour valeur 6,8.

La forme acide du BBT, que l'on notera HInd a une couleur jaune.

La forme basique de l'indicateur, que l'on notera Ind<sup>-</sup> a une couleur bleue.

Représenter le diagramme des zones de prédominance de chacune des espèces mises en jeu et bien préciser les couleurs observées dans chacune des trois zones dont on admettra que la zone centrale a pour limites  $pK_a - 1$  et  $pK_a + 1$ .

Quelle sera la couleur de la solution de BBT ainsi préparée ?

## Solution tampon

### *BTS Communication graphique et productique graphique 2004*

#### Etude d'une solution tampon

Le couple acide/base utilisé est le couple : ion hydrogénosulfite/ion sulfite ( $\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$ ). Le  $pK_a$  de ce couple est égal à 7,2.

1. Quelle est la propriété d'une solution tampon ?
2. La solution tampon utilisée est un mélange équimolaire d'ions  $\text{HSO}_3^-$  et d'ions  $\text{SO}_3^{2-}$   
 $[\text{HSO}_3^-] = [\text{SO}_3^{2-}]$ .

Quel est le pH de cette solution ?

### *BTS Industries graphiques 2003*

#### Récupération électrolytique de l'argent

Pour récupérer l'argent des bains de blanchiment-fixage on procède à l'électrolyse de ces solutions contenant l'ion argent :  $\text{Ag}^+$ . Cette électrolyse est faite en milieu tamponné de  $pH = 7,2$ .

1. Quelles sont les propriétés d'une solution tampon ?
2. Les solutions des bains correspondent, en première approximation, au mélange tampon hydrogénosulfite / sulfite. Le  $pK_a$  du couple ( $\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$ ) est égal à 7,2.
  - 2.1. Que peut-on dire des concentrations  $[\text{HSO}_3^-]$  et  $[\text{SO}_3^{2-}]$  dans le mélange tampon utilisé ?
  - 2.2. Un volume de 1 L d'une telle solution a été préparé en dissolvant 12,6 g de sulfite de sodium  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Quelle masse d'hydrogénosulfite de sodium  $\text{NaHSO}_3$  a-t-il fallu ajouter pour obtenir le mélange tampon ?

#### Données

- Masses molaires en  $\text{g mol}^{-1}$

$$M(\text{H}) = 1 \quad M(\text{O}) = 16 \quad M(\text{S}) = 32 \quad M(\text{Na}) = 23$$

#### Rappel :

- $pH$  d'une solution d'un couple acide base  $pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$

## Dosages

### BTS Bâtiment 2003

#### ÉTUDE D'UN PRODUIT DÉTARTRANT

Une solution de détartrant concentré utilisée pour l'entretien de la piscine a un  $pH = 1,8$ . En utilisation normale ce produit doit être dilué.

- Définir le  $pH$  d'une solution.
- Ce détartrant est-il acide ou basique ?
- En supposant qu'il soit totalement dissocié, quelle est sa concentration  $C$  ?
- Pour l'utiliser on dilue 1 L de ce produit dans 24 L d'eau, on obtient une solution de concentration  $C_1$ . Déterminer  $C_1$ , ainsi que le  $pH$  de cette nouvelle solution ?
- Pour vérifier la valeur de  $C_1$ , on prélève un volume  $V_1 = 20$  mL de la solution diluée qu'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_2 = 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$ .  
Le volume d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence est  $V_2 = 12,9$  mL. Quelle est la valeur de  $C_1$  déduite de ce dosage ?  
Confirme-t-elle le résultat de la question 4 ?

### BTS Travaux publics 2002

On suppose l'expérience faite à 25°C. On dispose d'une solution d'acide chlorhydrique dont on veut déterminer la concentration par dosage acido-basique.

Pour cela, on prépare une solution de soude obtenue en dissolvant 2,4 g d'hydroxyde de sodium dans 400 cm<sup>3</sup> d'eau.

- Calculer la concentration molaire  $C_b$  de la solution de soude.
  - Quel est son  $pH$  ?
- Pour le dosage, on verse 20 cm<sup>3</sup> d'acide dans un bécher et il faut ajouter 14,6 cm<sup>3</sup> de soude pour obtenir l'équivalence.
  - Écrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu pendant le dosage.
  - Calculer la concentration molaire  $C_a$  de la solution acide.
  - Quel est son  $pH$  ?
- Donner l'allure de la courbe de dosage en indiquant les valeurs caractéristiques de volume et de  $pH$ .
- On évapore le mélange obtenu à l'équivalence.
  - Nommer le résidu obtenu.
  - Calculer sa masse.

On donne :

- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$  à 25°C
- Masses molaires atomiques:
  - $M(H) = 1$  g  $mol^{-1}$
  - $M(Na) = 23$  g  $mol^{-1}$
  - $M(O) = 16$  g  $mol^{-1}$
  - $M(Cl) = 35,5$  g  $mol^{-1}$

### BTS Bâtiment 2002

Données :

- produit ionique de l'eau  $K_e = 10^{-14}$  à 25°C (température des solutions).
- masses molaires en g  $mol^{-1}$ :  $M(H) = 1,0$ ;  $M(O) = 16,0$ ;  $M(Na) = 23,0$ ;  $M(Cl) = 35,5$ ;  $M(S) = 32,1$ .

Les effluents liquides d'un laboratoire atteignent une épaisseur de 0,80 m dans un bassin de récupération de longueur 1,60 m et de largeur 1,10 m. Une mesure du  $pH$  de la solution réalisée à l'aide d'un papier indicateur de  $pH$  donne la valeur 2.

- Ce laboratoire emploie de l'acide chlorhydrique. La solution contient donc au moins trois types d'ions.
  - Un ion est responsable de l'acidité de la solution. Donner son nom, sa formule et sa concentration molaire dans la solution. En déduire la quantité de matière (exprimée en moles) de cet ion présente dans le bassin.

- 1.2. Un ion l'accompagne dans toute solution aqueuse. Montrer que la concentration molaire de cet ion est très faible dans le cas présent.
- 1.3. Un troisième ion est présent en grande quantité. Lequel ?
2. Avant pompage, on veut neutraliser l'acidité de la solution par addition d'hydroxyde de sodium. Écrire l'équation bilan de la réaction de neutralisation. En déduire la quantité d'ions hydroxyde (exprimée en moles) nécessaire.
3. Les résultats obtenus à partir d'une mesure de  $pH$  étant trop approximatifs, on dose un échantillon de 10,0 mL de la solution acide du bassin par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_b = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'équivalence est obtenue quand on a versé  $v_b = 12,6 \text{ mL}$  de solution basique.
  - 3.1. Calculer la concentration molaire en acide  $C_a$  et le  $pH$  théorique de la solution du bassin.
  - 3.2. Déduire de ce dosage la quantité puis la masse d'hydroxyde de sodium nécessaire pour neutraliser tout l'acide du bassin.

### BTS Productique textile 2001

Données :

masses molaires atomiques en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$M(\text{C}) = 12$  ;  $M(\text{O}) = 16$  ;  $M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{Na}) = 23$ .

Une solution S de concentration  $C_A = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  contient un acide organique saturé A de formule  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{-CO}_2\text{H}$ . Dans 250 mL de solution S, on verse une solution d'hydroxyde de sodium de façon à obtenir l'équivalence acido-basique. On évapore à sec la solution obtenue jusqu'à obtention d'un résidu solide qui a pour masse 48 grammes.

1. Écrire l'équation bilan de la réaction de neutralisation en utilisant la formule donnée pour l'acide A.
2. Déduire de l'équation-bilan la formule de l'espèce chimique B dont est constitué le résidu solide.
3. Calculer les quantités de matière  $n_A$  d'acide neutralisé, puis  $n_B$  d'espèce chimique B obtenue.
4. Calculer la masse molaire moléculaire de l'espèce chimique B.
5. De la comparaison des formules des espèces A et B, déduire la masse molaire moléculaire de l'acide A. Écrire la formule semi-développée et donner le nom de l'acide organique A.
6. On dilue 100 fois la solution S. Quel est le  $pH$  de la solution obtenue.

Donnée :

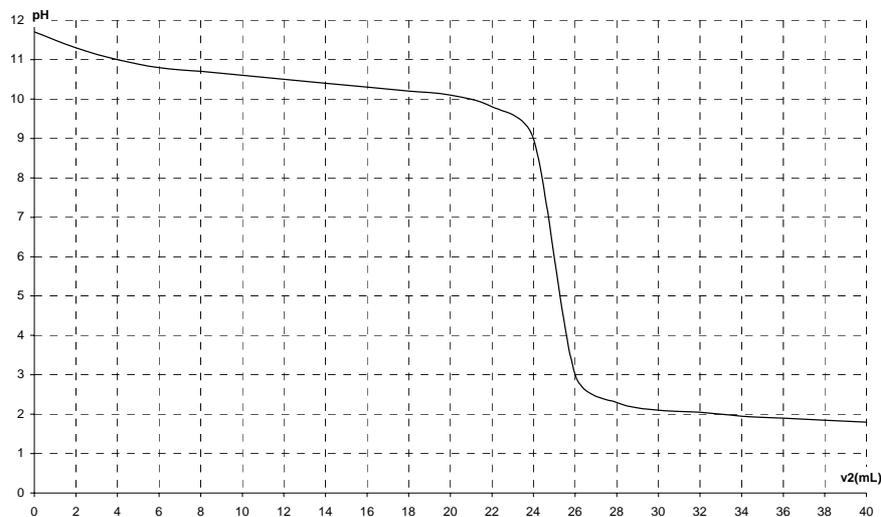
- valeur du  $pK_a$  à utiliser : 4,9

### BTS Industries Céramiques 2001 : suite

On dissout une masse  $m$  de méthylamine  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  dans de l'eau distillée à  $25^\circ\text{C}$  pour obtenir un volume  $v_0 = 500 \text{ mL}$  d'une solution S ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$  est une base faible en solution aqueuse).

À un volume  $v_1 = 50 \text{ mL}$  de solution S contenue dans un bécher, on ajoute progressivement une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $C_2 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

À l'aide d'un pH-mètre, on suit l'évolution du  $pH$  de la solution contenue dans le bécher en fonction du volume  $v_2$  de solution d'acide chlorhydrique versée. On obtient la courbe ci-dessous :



La solution titrante d'acide chlorhydrique utilisée a une concentration  $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

1.

La solution titrante d'acide chlorhydrique utilisée a une concentration  $C = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Celle-ci est préparée à l'aide d'une solution mère d'acide chlorhydrique de pourcentage massique égal à 30% et de densité  $d = 1,15$ .

1.1. Calculer la concentration molaire de la solution mère.

1.2. Quel volume de la solution commerciale doit-on utiliser pour préparer 200 mL de cette solution titrante ?

2.

2.1. Écrire l'équation-bilan de la réaction du dosage.

2.2. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence.

2.3. Calculer la concentration molaire de la solution S en méthylamine.

2.4. En déduire la masse  $m$  dissoute de méthylamine dissoute dans la solution S.

2.5. Déterminer graphiquement le pKa du couple acide-base mettant en jeu la méthylamine. Justifier la validité de cette détermination.

Données:

- Masses molaires

$M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{N}) = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

- Constantes d'acidité à 25 °C  $K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1$  ;  $K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = 10^{-14}$

### BTS Étude et Économie de la Construction 2003

Pour nettoyer un métal, on utilise un bain de soude (solution d'hydroxyde de sodium) de 200 litres de concentration  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Écrire l'équation-bilan de la dissolution de l'hydroxyde de sodium dans l'eau.

Calculer la masse d'hydroxyde de sodium solide nécessaire pour obtenir 200 litres de solution de concentration  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Après plusieurs bains, la concentration en ions  $\text{HO}^-$  diminue. On prélève 10 mL du bain, on l'introduit dans une fiole jaugée de volume 1 L et on complète avec de l'eau distillée. La solution obtenue est appelée solution S.

On effectue un dosage de 10 mL de la solution S par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . À l'équivalence, le volume d'acide versé est 9,5 mL.

1. Quel est le pH de la solution d'acide chlorhydrique utilisée pour le dosage ?

2. Écrire l'équation-bilan de la réaction du dosage.

3. Calculer la concentration en ions  $\text{HO}^-$  de la solution S.

4. Déduire la concentration en ions  $\text{HO}^-$  du bain.

Le bain de soude est utilisable pour nettoyer le métal jusqu'à une concentration du bain de  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions hydroxyde. Le bain est-il encore utilisable ?

Données

Masses molaires atomiques

-  $M(\text{Na}) = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

-  $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

-  $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

-  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Formule de l'hydroxyde de sodium (solide) : NaOH

### BTS Qualité dans les industries alimentaires et les bio-industries 2003

#### ACIDITE D'UN MIEL

Plusieurs acides entrent dans la composition d'un miel. Le plus important est l'acide gluconique. Il provient de la transformation du glucose sous l'action d'une bactérie nommée gluconobacter. Les formules du glucose et de l'acide gluconique sont données sur l'annexe 1.

1. voir Chimie organique fonctions

2. Afin de doser l'acidité totale d'un miel, on effectue les opérations suivantes

12,0 g de miel sont dissous et dilués dans de l'eau distillée afin d'obtenir un volume de 100 mL.

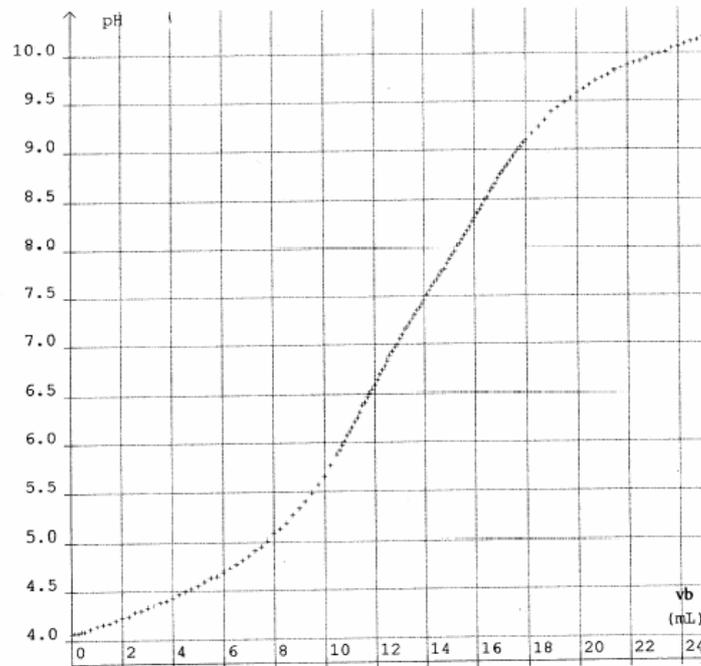
À 50,0 mL de cette solution, on ajoute lentement, à la burette, une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $\alpha_b = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On suit l'évolution du pH en fonction du volume  $V_b$  de solution d'hydroxyde de sodium versé. La courbe est fournie sur l'annexe 2.

La teneur en acide libre dans un miel est donnée couramment en milliéquivalents par kg : elle correspond à la quantité d'ions hydroxyde en millimoles qu'il faudrait introduire pour amener 1 kg de miel à  $pH7$ .

- 2.1. Pour quel volume versé de solution d'hydroxyde de sodium, le  $pH$  est-il ramené à 7 ?
- 2.2. Réglementairement, la teneur en acide libre ne doit pas dépasser 40 milliéquivalents par kg. Calculer la teneur en acide libre du miel étudié et vérifier qu'il est conforme à la réglementation.

Variation du  $pH$  en fonction du volume  $v_b$  de solution de soude versé



### BTS Qualité dans les industries alimentaires et les bio-industries 2001

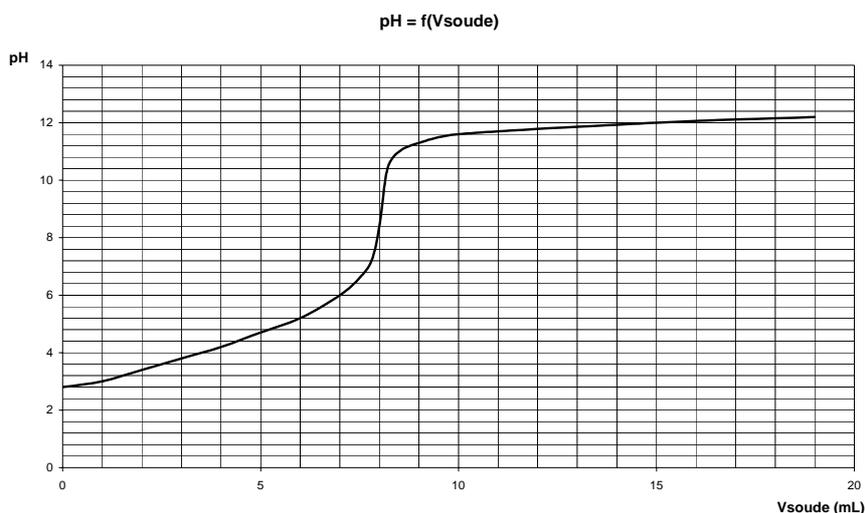
La composition chimique du vin est d'une grande complexité : plusieurs centaines de corps y participent. Ils proviennent directement du raisin ou sont produits au cours de la fermentation alcoolique et des transformations bactériennes.

On y trouve de l'eau, de l'éthanol, des acides organiques (acide tartrique, acide citrique ...), du dioxyde de soufre (surtout dans les vins blancs), des sucres, des substances minérales (fer, cuivre à l'état d'ions)...

L'acidité d'un vin est due à la présence d'acides organiques (acide tartrique, acide citrique, acide maléique...), de dioxyde de carbone et de dioxyde de soufre (pour les vins blancs).

La sous-commission de l'Office National du Vin définit l'acidité totale ainsi : "c'est la somme des acides titrables, quand on amène le vin à  $pH = 7$  par addition d'un volume  $V$  de base titrée. Le dioxyde de carbone, le dioxyde de soufre libre et combiné ne font pas partie de l'acidité totale". Pour l'Union Européenne, l'acidité totale, quand on ramène le vin à  $pH = 7$ , est exprimée en grammes d'acide tartrique par litre.

1. Acide tartrique
  - 1.1. La formule de l'acide tartrique est  $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$ . Identifier le ou les carbone(s) asymétrique(s) de cette molécule.
  - 1.2. Combien de stéréoisomères l'acide tartrique présente-t-il ? Justifier. Les représenter en projection de votre choix (Fischer ou Newman).
2. Dosage de l'acidité totale
  - On porte à ébullition 20,0 mL de vin afin d'éliminer le dioxyde de soufre, puis on élimine le dioxyde de carbone par agitation du vin sous pression réduite.
  - On dose ensuite la solution obtenue par la soude de concentration  $C_b = 0,050 \text{ mol } \cdot \text{L}^{-1}$ . Le dosage est suivi par pH-métrie ; on obtient la courbe ci-dessous



- 2.1. Estimer le  $\text{pH}$  à l'équivalence ; est-il acide, basique ou neutre ? Que peut-on conclure par rapport à la force des acides dans le vin ?
- 2.2. Pour  $\text{pH} = 7$ , quel est le volume de soude versé ?
- 2.3. Écrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide tartrique et la soude.
- 2.4. Calculer l'acidité totale du vin étudié, exprimée en grammes d'acide tartrique par litre .

Données :

Masses molaires en  $\text{g mol}^{-1}$  :  $M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{C}) = 12$  ;  $M(\text{O}) = 16$

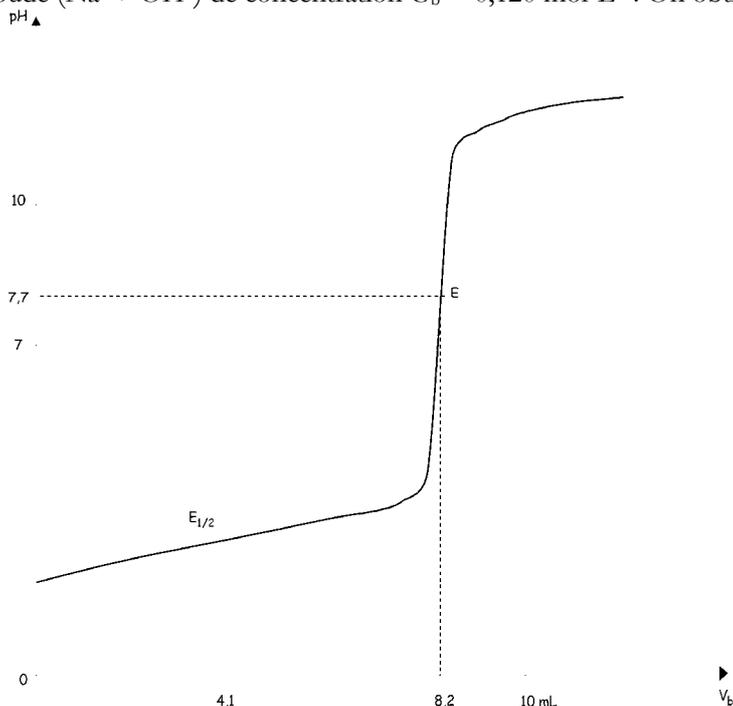
### BTS Analyses biologiques 2000

On se propose de déterminer de deux façons différentes la constante d'acidité  $K_a$  et le  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}/\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$

1.

- 1.1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide monochloroacétique  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$  (acide faible) avec l'eau.
- 1.2. Donner l'expression de la constante d'acidité  $K_a$ .
- 1.3. Le  $\text{pH}$  d'une solution  $S_1$  d'acide monochloroacétique de concentration  $C_1 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol } \cdot \text{L}^{-1}$  vaut 2,1. Calculer les valeurs des concentrations à l'équilibre. En déduire les valeurs de  $K_a$  et de  $\text{p}K_a$ .

2. On dose 10 mL d'une solution  $S_2$  du même acide, de concentration  $C_2$  inconnue. On utilise pour cela une solution étalon de soude ( $\text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ) de concentration  $C_b = 0,120 \text{ mol } \cdot \text{L}^{-1}$ . On obtient la courbe suivante :



Vb (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	7,5	8	8,5	9	9,5	10	11	12
pH	1,97	2,24	2,48	2,69	2,89	3,1	3,32	3,5	3,7	4,3	11	11,57	11,8	12	12,2	12,3

- 2.1. Ecrire l'équation de la réaction du dosage.  
Donner la définition de l'équivalence acido-basique.
- 2.2. Déterminer graphiquement le point d'équivalence E. Préciser ses coordonnées. En déduire la concentration de la solution acide.
- 2.3. Déterminer graphiquement le  $pK_a$  du couple  $\text{CH}_2\text{ClCOOH}/\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$  en justifiant votre réponse.

Donnée: On prendra  $K_e = 10^{-14}$

### **BTS Fluides Energies Environnement 2003**

Données

Masses molaires atomiques:  $M(\text{Ca}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g mol}^{-1}$ .

Produit ionique de l'eau à 25 °C :  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$ .

La chaux est un corps solide de formule  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Il se décompose dans l'eau en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$ .

A 25 °C, une solution aqueuse de chaux, saturée, a une concentration de  $0,0126 \text{ mol L}^{-1}$  en ions  $\text{Ca}^{2+}$ .

1. Calculer la concentration massique  $C_{(\text{Ca}^{2+})}$  en ions  $\text{Ca}^{2+}$  (on l'exprimera en  $\text{mg L}^{-1}$ ).
2. Ecrire l'équation de la réaction de dissociation de la chaux dans cette solution.
3. Déterminer la concentration molaire en ions  $\text{OH}^-$  et en déduire le  $pH$  de cette solution.
4. On veut neutraliser 50 mL de cette solution avec de l'acide chlorhydrique de concentration  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ .
  - 4.1. Écrire l'équation de la réaction de neutralisation.
  - 4.2. Calculer le volume d'acide chlorhydrique nécessaire.

### **BTS Industries céramiques 2003**

#### **Neutralisation d'une solution de kaolin**

Le laboratoire d'une entreprise étudie le comportement du kaolin en suspension aqueuse. Il réalise la polydispersion d'un échantillon de kaolin.

Pour cela, le technicien du laboratoire place 25 g de kaolin dans 1 L d'eau ; il place ensuite l'ensemble sous agitation pendant 10 minutes.

Tout en maintenant l'agitation, il dose 100 mL de cette préparation par une solution d'hydroxyde de sodium de formule  $(\text{Na}^+ + \text{OH}^-)$ , de concentration  $C_B = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Il obtient la courbe en annexe (à rendre avec la copie).

1. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence ( les traits de construction devront figurer sur le graphique qu'on n'oubliera pas de joindre à la copie ).
2. Cette courbe a-t-elle l'allure d'une courbe de dosage d'un acide fort ou d'un acide faible ? Justifier.
3. Calculer la quantité de soude versée à l'équivalence et en déduire la masse correspondante.
4. Calculer la concentration  $C_A$  de la solution de ce monoacide.
5. Quelle masse de soude serait nécessaire à la neutralisation de 1000 g de kaolin ?
6. Sachant que l'action de 40 g de soude est équivalente à celle de 122 g de silicate de sodium (défloculant classique utilisé dans l'industrie céramique), calculer la masse de silicate de sodium nécessaire pour 1000 g de matière sèche .
7. Pour une masse de 1000 g de la composition étudiée par l'entreprise, quelle masse théorique de silicate de sodium doit-on prévoir pour la défloculation ? (On supposera l'absence de réaction entre le silicate de sodium et l'alumine)

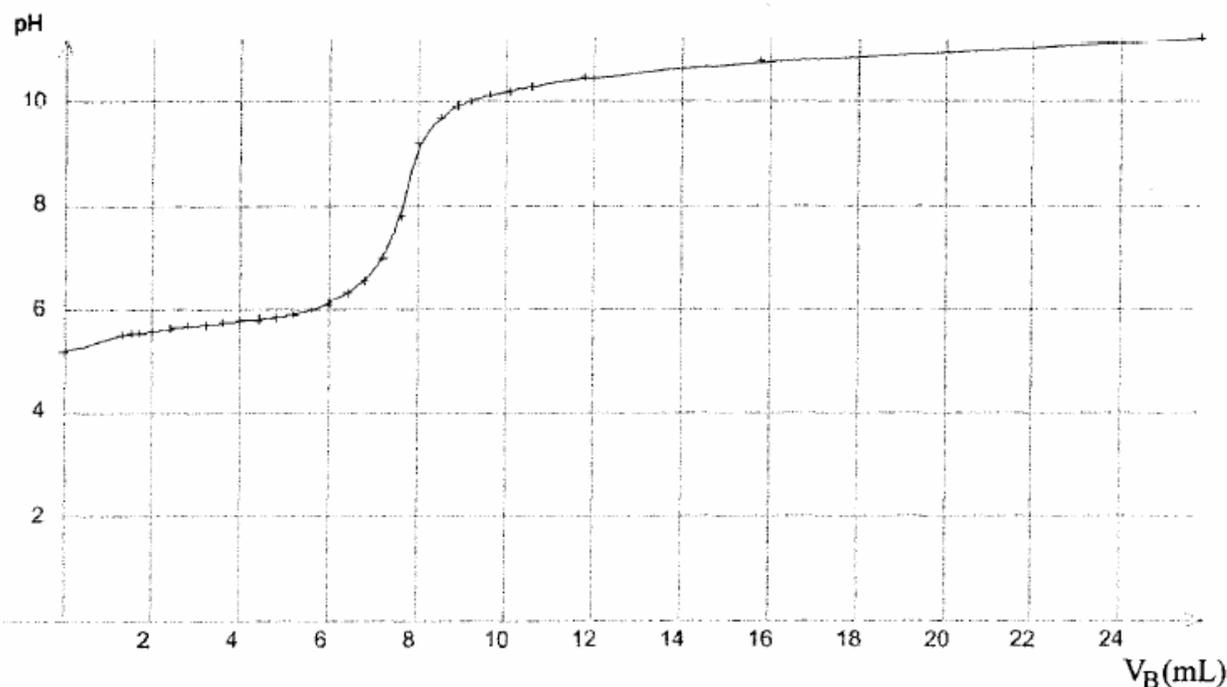
Données:

Masses molaires atomiques exprimées en  $\text{g mol}^{-1}$

$M(\text{Na})=23$  ;  $M(\text{O})=16$  ;  $M(\text{H})=1$

## ANNEXE 1

Courbe de dosage pH-métrique de la suspension de kaolin par la solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .



### BTS Industries papetières 2004

Pour tout le problème

Élément	H	C	O	Na	S	Ca
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	1,0	12,0	16,0	23,0	32,0	40,1

- Pour les calculs on assimilera les solutions à des solutions diluées.
- L'ion  $\text{Na}^+$  est un ion spectateur (sans action) sur le plan acido-basique et en oxydoréduction.

On se propose d'étudier quelques propriétés de la liqueur blanche.

On prépare en laboratoire une liqueur blanche simplifiée, solution aqueuse de  $\text{NaOH}$  et de  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Elle sera notée ( $S_0$ ).

On prépare  $v_0 = 6 \text{ L}$  de solution ( $S_0$ ) de composition

Espèce	Nom	Ions en solution	C Concentration ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Masse pesée (g)
$\text{NaOH}$	Hydroxyde de sodium (soude)	$\text{Na}^+ + \text{OH}^-$	1,50	360
$\text{Na}_2\text{S}$	Sulfure de (di)sodium	$2 \text{Na}^+ + \text{S}^{2-}$	0,250	voir plus bas
Eau	pour 6 L de solution			

Pour étudier les propriétés acido-basiques de la solution ( $S_0$ ) on réalise une solution dix fois plus diluée à partir d'une prise d'essai.

On notera ( $S_1$ ) cette solution diluée.

#### 1. Dosage acido-basique de la solution diluée

1.1. L'ion sulfure  $\text{S}^{2-}$  est une dibase : en effet  $\text{H}_2\text{S}$  (sulfure de di-hydrogène) est un diacide de  $pK_a$  successifs  $pK_{a1} = 6,9$  et  $pK_{a2} = 12,0$

1.1.1. Représenter sur un axe en fonction du  $\text{pH}$ , les domaines de prédominance des espèces  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$  (ion hydrogénosulfure) et  $\text{S}^{2-}$  ; on utilisera le DOCUMENT - REPONSE N° 1

1.1.2. Représenter sur le même graphe, les domaines de prédominance de l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  et des ions  $\text{HO}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$  ; on utilisera le DOCUMENT - REPONSE N° 1.

1.1.3. Quelles sont les espèces prédominantes à  $\text{pH} = 10$  ?

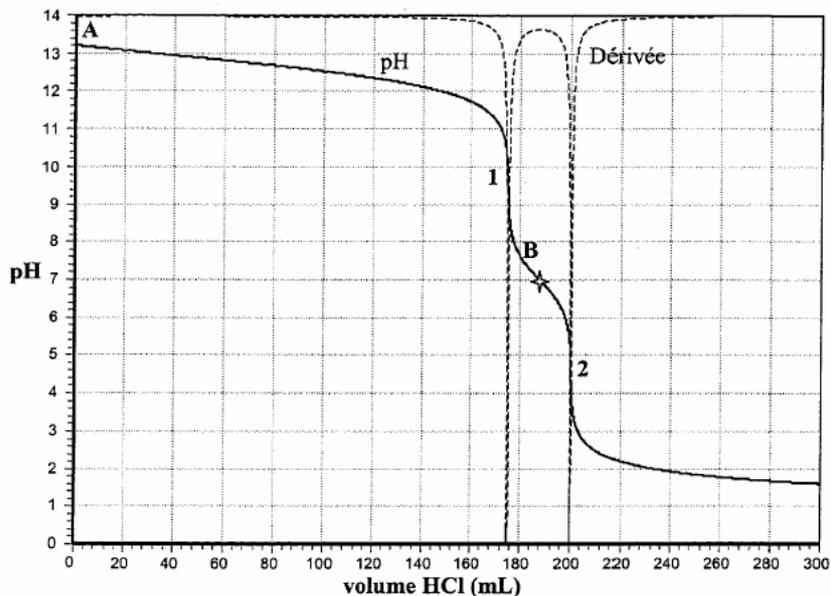
- 1.2. Calculer les quantités de matière d'ions  $\text{HO}^-$  et d'ions  $\text{S}^{2-}$  contenus dans le volume  $v_1 = 100 \text{ mL}$  de la solution diluée ( $S_1$ ).
- 1.3. On dose ce volume de la solution diluée ( $S_1$ ) par une solution d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  de concentration  $c_a = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .  
Sous quelle forme l'acide chlorhydrique est-il présent en solution aqueuse ?
- 1.4. La courbe jointe, DOCUMENT - REPONSE N° 1, représente une simulation de ce dosage.
  - 1.4.1. Déterminer sur la courbe les volumes  $v_{e1}$  et  $v_{e2}$  et les  $pH_{e1}$  et  $pH_{e2}$  lors deux équivalences successives.
  - 1.4.2. Dédire de  $pH_{e1}$  et des domaines de prédominance les espèces qui ont réagi avec l'acide au cours de la première partie (jusqu'à la première équivalence).
  - 1.4.3. Écrire les équations des deux réactions
    - entre l'acide  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$
    - entre l'acide  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{S}^{2-}$

**DOCUMENT REPONSE N° 1  
A REMETTRE AVEC LA COPIE**

Domaines de prédominances des espèces en fonction du pH (à compléter)



Dosage de 100 mL de la solution diluée ( $S_1$ ) par l'acide chlorhydrique  $0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



$$v_{e1} =$$

$$pH_{e1} =$$

$$v_{e2} =$$

$$pH_{e2} =$$

**BTS Industries papetières 2000**

**Dosage d'un mélange de deux acides.**

A la sortie d'un réacteur industriel, on dose l'acide résiduaire de la solution, après dilution au centième, par de la soude de concentration  $C_B = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La solution renferme 2 acides : l'un est un acide fort, l'acide chlorhydrique, l'autre est un acide faible, l'acide éthanoïque de  $pK_a > 4$ .

1. Quelle est la conséquence de la différence de force des acides sur le dosage du mélange ?
2. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  sur l'eau. Donner l'expression de sa constante d'acidité  $K_a$
3. Quel est le  $pH$  de la solution de soude utilisée pour le dosage ?
4. Le dosage d'un volume  $V_A = 20 \text{ mL}$  de solution est réalisé à l'aide d'un équipement informatisé entièrement automatisé ayant fourni le document 4.

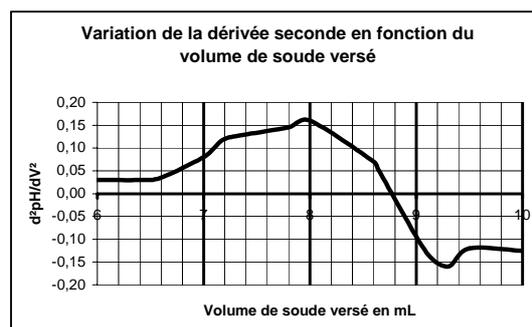
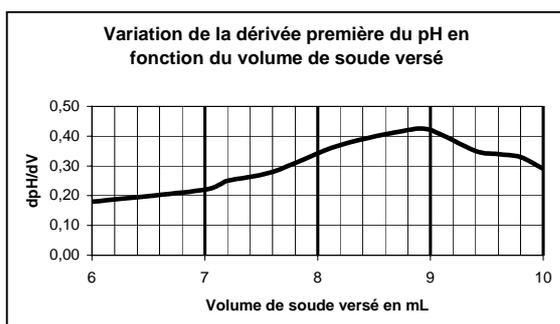
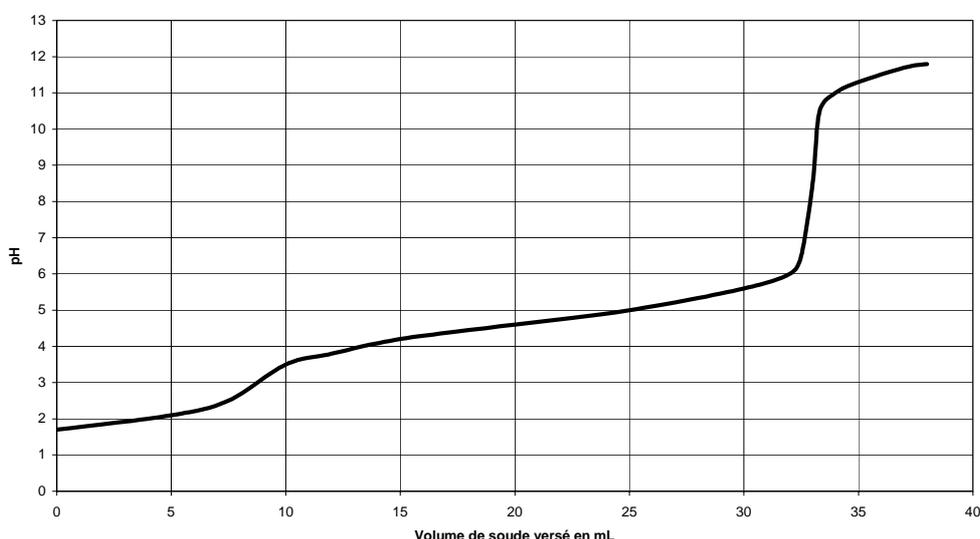
- 4.1. Déterminer soigneusement les deux points d'équivalence  $E_1$  et  $E_2$  et les placer sur la courbe pHmétrique. (on pourra s'aider des deux courbes dérivées jointes au document).
- 4.2. Calculer la concentration  $C_{A1}$  en acide chlorhydrique de la solution diluée.
- 4.3. Calculer la concentration  $C_{A2}$  en acide éthanóique de la solution diluée.
- 4.4. Vérifier que le  $pK_a$  de l'acide éthanóique est 4,7.
5. Quel serait le  $pH$  de la solution diluée si elle ne renfermait que l'acide chlorhydrique ? Comparer cette valeur au  $pH$  réel du mélange initial. Conclure.
6. Le dosage acido-basique de ce mélange aurait pu se faire par conductimétrie.
  - 6.1. Quel est le principe de cette méthode ? Décrire une sonde conductimétrique ?
  - 6.2. Pourquoi faut-il ajouter un grand volume d'eau distillée à la prise d'essai ?
  - 6.3. Cette condition étant remplie, tracer sur le document 4, sans calcul, l'évolution de la conductance  $G$  au cours du dosage de 20 mL de solution. Justifier à l'aide des équations des réactions successives l'allure des différentes parties de la courbe.

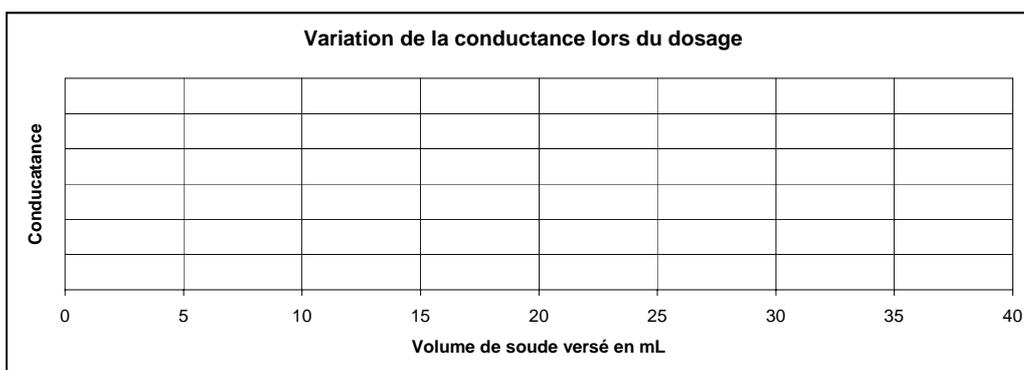
Valeurs des conductivités équivalentes à 25°C :

Ions	$H_3O^+$	$OH^-$	$CH_3COO^-$	$Na^+$
$\lambda_0$ (mS · cm <sup>2</sup> · eq <sup>-1</sup> )	350	200	41	50

Document (à rendre avec la copie)

Variation du pH en fonction du volume de soude versé





**BTS Qualité dans les industries alimentaires et les bio-industries 2004**

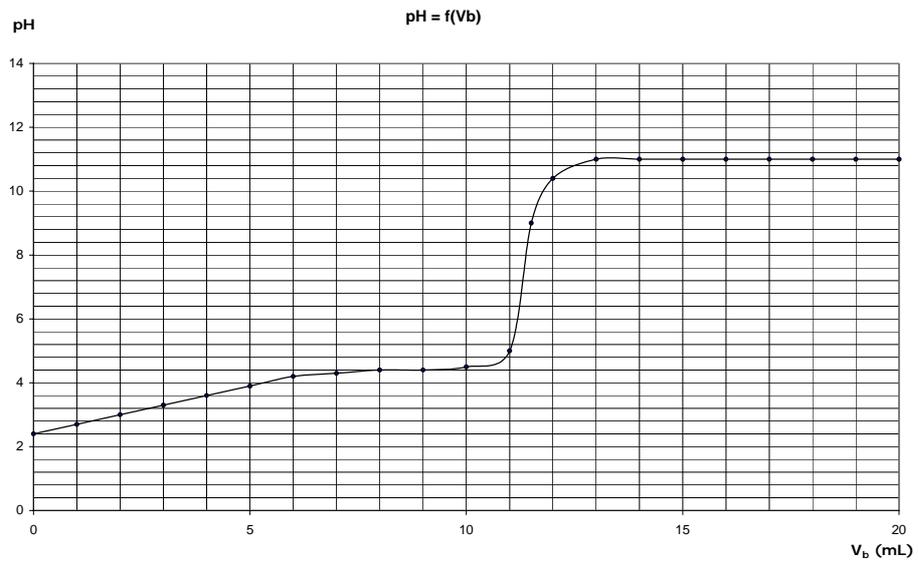
**État de conservation d'un lait**

L'acidité d'un lait augmente par fermentation lactique en cas de mauvaise conservation. Le dosage de l'acide lactique de formule  $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$  permet donc d'apprécier l'état de conservation du lait.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction du dosage de l'acide lactique par une solution d'hydroxyde de sodium.
2. On dose par pHmétrie  $V_a = 20,0$  mL de lait que l'on dilue en ajoutant environ 200 mL d'eau, avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire  $C_b = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol } \cdot \text{L}^{-1}$ . On trace la courbe de la variation du pH en fonction du volume de solution d'hydroxyde de sodium versé.
  - 2.1. Faire un schéma légendé (nom du matériel, nature des solutions) du montage utilisé.
  - 2.2. Déterminer le point d'équivalence
    - placer le point d'équivalence sur l'annexe 2,
    - en déduire ses coordonnées.
  - 2.3. Justifier le choix d'un indicateur pour faire ce dosage parmi ceux proposés dans la liste suivante

Indicateur coloré	Zone de virage
Hélianthine	3,1-4,4
Vert de bromocrésol	3,8-5,4
Rouge de méthyle	4,2-6,2
Bleu de bromothymol	6,0-7,6
a-naphtolphtaléine	7,5-8,6
Phénolphtaléine	8,2-10

- 2.4. Définir avec soin l'équivalence acidobasique.
- 2.5. Établir la relation permettant de déterminer la concentration molaire  $C_a$  en acide lactique du lait en fonction de la prise d'essai du lait  $V_a$ , de la concentration molaire  $C_b$  de la solution d'hydroxyde de sodium et du volume  $V_{be}$  de la solution d'hydroxyde de sodium versée à l'équivalence.  
Calculer la valeur de  $C_a$ .
- 2.6. La dilution du lait permet de mieux apprécier le virage de l'indicateur. Expliquer pourquoi cela ne modifie pas la valeur du volume équivalent  $V_{be}$ .
3. Comment détermine-t-on le  $pK_a$  de l'acide lactique ? Quelle est sa valeur ?  
En déduire la détermination de la constante de la réaction de dosage. Calculer sa valeur. Discuter.  
On donne :  $K_e = 10^{-14}$  à 25 °C
4. Sachant que le lait ne doit pas contenir plus de  $2,4 \times 10^{-2} \text{ mol } \cdot \text{L}^{-1}$  d'acide lactique, le lait dosé a-t-il été convenablement conservé ?



# Oxydo Réduction

## Définitions et potentiels redox

### *BTS Fluides Energie Environnement 2004*

#### A. Définitions

Définir les termes suivants

1. oxydant,
2. réducteur,
3. couple redox.

#### B. Demi-équation électronique

Ecrire les demi-équations électroniques des couples suivants

1.  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  ( $E_o = 0,34\text{V}$ )
2.  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  ( $E_o = 1,36\text{ V}$ )
3.  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  ( $E_o = 0,80\text{ V}$ )

#### C. Réaction d'oxydo réduction

Ecrire les équations d'oxydoréductions entre des couples suivants

1.  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  et  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$
2.  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .

#### D. Pile électrochimique

On réalise une pile électrochimique avec les couples suivants :  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ .

1. Représenter le dispositif expérimental.
2. Préciser la polarité des électrodes.
3. Donner la force électromotrice de la pile.

### *BTS Alliages moulés 2004*

#### Extraction de l'or

La cyanuration est un procédé utilisé pour extraire l'or des roches à faible teneur aurifère.

Cette méthode consiste en un traitement de la pulpe (mélange de boue et de poudre d'or) par le dioxygène de l'air dissous dans une solution de cyanure de sodium ; la solution résultante contenant des sels d'or est séparée des sables, de la terre et des boues par décantation puis filtration. Le filtrat est ensuite traité par de la poudre de zinc ce qui permet la récupération de l'or métallique.

1. Proposer l'équation chimique mettant en jeu les couples oxydant/réducteur  $\text{Au}^+/\text{Au}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .  
A quelle phrase du texte fait-elle allusion ?  
Ecrire les demi-équations électroniques en précisant le réducteur et l'oxydant.
2. Quelle est la masse de zinc théoriquement nécessaire à la récupération de 100 kg d'or métallique si le rendement est de 100 % ?

Données:

- Potentiels normaux d'oxydo-réduction  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn} = -0,76\text{V}$   
 $\text{Au}^+/\text{Au} = 1,68\text{V}$
- Masses molaires  $M_{\text{Zn}} = 65,4\text{ g mol}^{-1}$   $M_{\text{Au}} = 197\text{ g mol}^{-1}$

### *BTS Mise en forme des matériaux par forgeage 2001*

Afin de décaper la surface de certaines pièces en fer, on les trempe dans des bacs contenant de l'acide sulfurique concentré ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Données

- $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0,77\text{ V}$  ;
- $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00\text{ V}$  ;
- $V_m(\text{H}_2) = 24,0\text{ L mol}^{-1}$  dans les conditions envisagées ;
- $M(\text{Fe}) = 55,6\text{ g mol}^{-1}$ .

1. À l'aide des potentiels d'oxydo-réduction, justifier le fait que la réaction entre le fer et l'acide sulfurique soit spontanée.
2. Écrire la réaction entre le fer et l'acide sulfurique.
3. Quel volume de dihydrogène peut se dégager si on suppose que 100 g de fer réagissent dans un bac ?

### BTS Industries graphiques 2003

#### Récupération électrolytique de l'argent

Pour des raisons économiques l'argent des bains de blanchiment-fixage est récupéré. Les solutions correspondant à ces bains seront notées A.

Deux méthodes sont utilisées

1. La récupération électrolytique en milieu tampon  
On procède à l'électrolyse de ces solutions contenant l'ion argent :  $\text{Ag}^+$ . Cette électrolyse est faite en milieu tamponné de  $\text{pH} = 7,2$ .  
Sur quelle électrode se dépose l'argent ? Ecrire la demi-équation électrolytique correspondante. Cette réaction correspond-elle à une oxydation ou à une réduction ? Justifier.
2. Récupération par voie chimique entre des plaques de Zinc
  - 2.1. On fait circuler les bains de blanchiment contenant l'ion  $\text{Ag}^+$  (solutions A) entre des plaques de zinc. Une réaction d'oxydoréduction permet le dépôt d'argent sous forme d'argent métallique. Écrire les deux demi équations électroniques et l'équation-bilan de cette réaction.
  - 2.2. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
  - 2.3. La réaction est-elle totale ou pas ? Pourquoi ?
  - 2.4. La concentration d'une solution A en ions argent est de  $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .  
Quelle sera la masse de zinc consommée pour récupérer l'argent contenu dans 100 L de solution ?

#### Données

- Masses molaires en  $\text{g mol}^{-1}$   
 $M(\text{H}) = 1$      $M(\text{O}) = 16$      $M(\text{S}) = 32$      $M(\text{Na}) = 23$      $M(\text{Zn}) = 65,4$      $M(\text{Ag}) = 108$
- $E_o(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = + 0,80 \text{ V}$
- $E_o(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) = - 0,79 \text{ V}$

#### Rappel :

- Loi de Nernst
- $$E = E_o + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{oxydant}]}{[\text{réducteur}]}$$

### BTS Etude et réalisation d'outillage 2003

1. L'ion zinc  $\text{Zn}^{2+}$  et le zinc  $\text{Zn}$  sont respectivement un oxydant et un réducteur. Ils constituent le couple oxydoréducteur  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .  
Pourquoi l'ion zinc  $\text{Zn}^{2+}$  est-il oxydant ? Pourquoi le zinc  $\text{Zn}$  est-il un réducteur  
Ecrire la demi-équation électronique associée au couple oxydoréducteur  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ .
2. On considère les trois couples oxydoréducteurs  $\text{Al}^{3+}/\text{Al}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$  et  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  dont les potentiels standards sont donnés dans le tableau ci-dessous. Classer l'aluminium, le fer et le zinc du métal le plus réducteur au métal le moins réducteur; justifier ce classement.
3. Une solution aqueuse contient des ions zinc  $\text{Zn}^{2+}$ . On souhaite les réduire en atomes de zinc  $\text{Zn}$ .  
Du fer ou de l'aluminium, quel est le métal qui convient pour réaliser cette opération ? Pourquoi ?  
Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydoréduction qui permettra d'éliminer les ions zinc de la solution.

Couples oxydoréducteurs	$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$
Potentiels standard	- 1,66 V	- 0,44 V	- 0,76 V

**BTS Productique textile 2002****Blanchiment du coton**

Les deux questions sont indépendantes

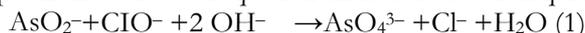
Données

- masses molaires atomiques en  $\text{g mol}^{-1}$   
 $M(\text{As}) = 74,9$  ;  $M(\text{O}) = 16$
- L'extrait de Javel est un produit qui servait au blanchiment du coton avant teinture.

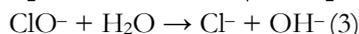
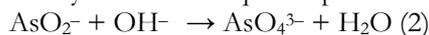
Les bains de blanchiment contiennent des ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$ .

Leur concentration a pour valeur initiale  $53,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Au cours de l'opération de blanchiment, elle diminue.

On contrôle sa valeur en dosant un prélèvement par une solution d'acide arsénieux. En milieu basique, l'ion arsénieux  $\text{AsO}_2^-$  réduit l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  et l'équation bilan de la réaction qui se produit lors du dosage s'écrit



1. Compléter les deux demi-équations d'oxydo-réduction qui ont permis d'écrire l'équation (1).



2. On veut préparer une solution S d'acide arsénieux de concentration  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  en dissolvant de l'anhydride arsénieux de formule  $\text{As}_2\text{O}_3$  dans de l'eau.
- 2.1. Ecrire l'équation-bilan correspondant à la mise en solution, dans l'eau, de l'anhydride arsénieux.
  - 2.2. Quelle masse d'anhydride arsénieux faut-il utiliser pour préparer un litre de solution S.

**BTS Communication graphique 2002****L'ion  $\text{Ag}^+$  dans le processus de développement photographique**

Une solution de révélateur, achetée dans le commerce, contient

- de l'hydroquinone, notée  $\text{QH}_2$  : ..... 12 g
- du carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$  : ..... 60 g
- du bromure de potassium  $\text{KBr}$  : ..... 4 g
- ...
- Volume total : ..... 1 L

Ce révélateur est prêt à l'emploi : il est utilisé sans dilution.

1. Généralités

- 1.1. Donner le rôle de l'hydroquinone  $\text{QH}_2$ , ainsi que celui du carbonate de potassium dans ce révélateur.
- 1.2. Montrer que la concentration molaire  $[\text{Br}^-]$  de ce révélateur est  $[\text{Br}^-] = 3,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  sachant que tout le brome provient du bromure de potassium.

2. Étude des ions  $\text{Ag}^+$

On considère que la couche sensible d'une pellicule est formée de bromure d'argent  $\text{AgBr}$ .

- 2.1. Calculer la solubilité  $s$  du bromure d'argent dans l'eau pure.
- 2.2. Pourquoi cette solubilité est-elle plus faible dans le révélateur que dans l'eau pure ?
- 2.3. En déduire que, dans la solution de révélateur, la concentration molaire  $[\text{Ag}^+]$  a pour valeur  $[\text{Ag}^+] = 8,0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ .
- 2.4. Écrire la demi-équation rédox relative au couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  lors du développement.
- 2.5. En utilisant la relation de Nernst, donner l'expression du potentiel d'oxydo-réduction  $E_1$  du couple  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .

Calculer sa valeur numérique dans la solution de révélateur.

3. - La révélation

- 3.1. Écrire la demi-équation rédox relative au couple quinone/hydroquinone  $\text{Q}/\text{QH}_2$  lors du développement.
- 3.2. Exprimer le potentiel d'oxydo-réduction  $E_2$  du couple  $\text{Q}/\text{QH}_2$ , en fonction du  $pH$  et du rapport  $[\text{Q}]/[\text{QH}_2]$ .
- 3.3. Dans quel sens varie  $E_2$ , lorsque le  $pH$  diminue. Que peut-on alors dire du pouvoir réducteur de l'hydroquinone  $\text{QH}_2$  ?
- 3.4. Écrire la réaction globale du développement, à savoir la réaction de l'hydroquinone  $\text{QH}_2$  sur les ions  $\text{Ag}^+$ .

4. Quelques questions

- 4.1. Comment doit se situer numériquement le potentiel  $E_2$  par rapport à  $E_1$  pour que la réaction de développement puisse avoir lieu ?

- 4.2. Quel est le rôle du bain d'arrêt ? Quel produit utilise-t-on habituellement et pourquoi ?  
 4.3. Expliquer, sans donner d'équation de réaction, en quoi consiste l'opération dite de fixation.

*Données*

- Masses molaires:  $M(\text{K}) = 39 \text{ g mol}^{-1}$        $M(\text{Br}) = 80 \text{ g mol}^{-1}$
- Potentiel standard:  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0,80 \text{ V}$
- Produit de solubilité :  $K_s(\text{AgBr}) = 2,7 \times 10^{-13}$
- On rappelle la relation de Nernst :  $E = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]}$
- [Ox] et [Red] représentent les concentrations molaires des formes oxydantes et réductrices du couple considéré.

**BTS Métiers de l'eau 1999****Action du chlore sur l'azote ammoniacal**

Le dichlore se dismute rapidement dans l'eau en ion chlorure  $\text{Cl}^-$  et en ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$ ; ce dernier reste un oxydant et réactif de choix pour l'élimination de l'azote ammoniacal ( $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_4^+$ ), polluant couramment observé dans les effluents de la chimie générale, de la pétrochimie, de l'industrie sidérurgique. L'action des dérivées du dichlore s'effectue en formant des chloramines intermédiaires mais au bilan, l'azote ammoniacal est dégradé en diazote  $\text{N}_2$  dissous.

1. Ecrire le couple acido-basique  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  ; tracer le domaine de prépondérance et écrire la constante d'acidité.
2. Pour un  $\text{pH} < 8,5$ , écrire les demi - équations redox pour
  - le couple redox  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$
  - le couple redox  $\text{HClO}/\text{Cl}^-$
  - et la relation de Nernst pour chacun de ces couples.
3. En déduire la relation liant le potentiel standard du couple  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$  noté  $E^\circ_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-}$ , le potentiel standard du couple  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  noté  $E^\circ_{\text{HClO}/\text{ClO}^-}$  et le  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$ . Montrer par le calcul que  $E^\circ_{\text{ClO}^-/\text{Cl}^-} = 1,72 \text{ V}$ .
4. Ecrire pour un  $\text{pH}$  compris entre  $[6,5 ; 8,5]$  l'équation bilan de la réaction d'oxydation d'une solution contenant des ions ammonium par les ions hypochlorite conduisant au diazote dissous et aux ions chlorure.
5. Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction, notée  $K_1$  en fonction des concentrations des espèces présentes.
6. Exprimer la constante  $K_1$  en fonction des potentiels standard.
7. Calculer cette constante  $K_1$
8. La réaction est-elle quasi-totale ? Justifier votre réponse.

*Données :*

$$\begin{aligned} \text{Potentiels standard des couples à } 25^\circ \text{C :} & \quad E^\circ_{\text{NH}_2/\text{NH}_4^+} = 0,19 \text{ V} \\ & \quad E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} = 1,50 \text{ V} \\ \text{p}K_a_{\text{HClO}/\text{ClO}^-} = 7,5 \text{ à } 25^\circ \text{C} & \\ \frac{R.T}{F} \ln x = 0,06 \log x & \end{aligned}$$

**BTS Industries papetières 2004**

Pour tout le problème

Elément	H	C	O	Na	S	Ca
Masse molaire ( $\text{g mol}^{-1}$ )	1,0	12,0	16,0	23,0	32,0	40,1

- Pour les calculs on assimilera les solutions à des solutions diluées.
- L'ion  $\text{Na}^+$  est un ion spectateur (sans action) sur le plan acido-basique et en oxydoréduction.

On se propose d'étudier quelques propriétés de la liqueur blanche.

On prépare en laboratoire une liqueur blanche simplifiée, solution aqueuse de  $\text{NaOH}$  et de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Elle sera notée ( $S_0$ ).

On prépare  $n_0 = 6 \text{ L}$  de solution ( $S_0$ ) de composition

Espèce	Nom	Ions en solution	C Concentration (mol · L <sup>-1</sup> )	Masse pesée (g)
NaOH	Hydroxyde de sodium (soude)	Na <sup>+</sup> + OH <sup>-</sup>	1,50	360
Na <sub>2</sub> S	Sulfure de (di)sodium	2 Na <sup>+</sup> + S <sup>2-</sup>	0,250	voir plus bas
Eau	pour 6 L de solution			

Pour étudier les propriétés acido-basiques de la solution (S<sub>0</sub>) on réalise une solution dix fois plus diluée à partir d'une prise d'essai.

On notera (S<sub>1</sub>) cette solution diluée.

On considère les deux couples d'oxydoréduction: S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>/S<sup>2-</sup> et O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

1. Écrire les deux demi équations redox associées à chacun de ces couples.
2. En déduire l'équation bilan de la réaction entre S<sup>2-</sup> et O<sub>2</sub> en tenant compte du fait que les réactions se produisent ici en milieu basique.
3. L'équation bilan établie ci-dessus est conforme à celle écrite ci-dessous sous forme globale



A partir de cette dernière équation bilan, calculer la masse  $m_S$  de sulfure de sodium que consommera la formation de  $m_t = 15,8$  kg de thiosulfate de sodium ?

On donne  $M(\text{Na}_2\text{S}) = 78 \text{ g mol}^{-1}$   $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 158 \text{ g mol}^{-1}$

## Electrolyse

### BTS Mise en forme des alliages moulés 2001

Un minerai de cuivre contient de l'argent.

Après différents traitements, il reste du cuivre brut contenant de l'argent dont on veut connaître la proportion.

Pour cela, on procède à une électrolyse à anode soluble du cuivre brut, avec cathode en graphite.

1. Compléter le schéma figurant sur l'annexe, qui sera rendue avec la copie, en précisant le sens de déplacement des électrons, le nom des électrodes et l'emplacement du bloc de cuivre brut.

Au début de l'expérience, les masses des deux électrodes sont identiques et valent  $m_0 = 5,000$  g. On sait que seul le cuivre subit l'électrolyse ; l'argent se dépose au fond de la cuve.

2. Ecrire les demi-équations rédox se produisant aux électrodes en précisant laquelle traduit une oxydation et laquelle traduit une réduction.

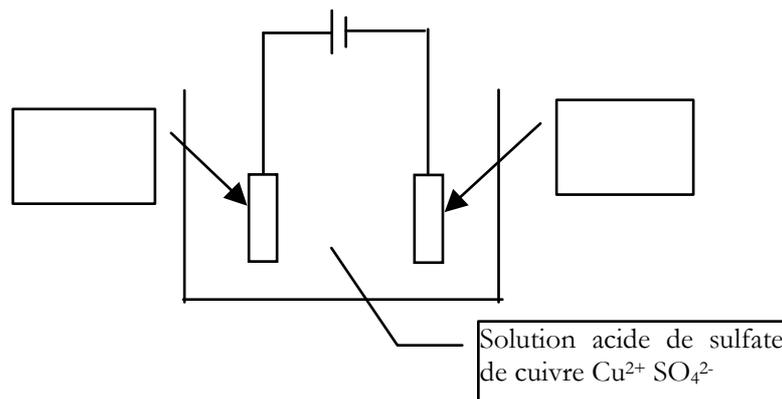
Indiquer le nom de l'électrode siège de l'oxydation de l'élément cuivre.

3. L'électrode de cuivre brut est totalement dissoute en 3036 secondes. Sachant que l'intensité du courant est  $I = 5,000$  A, calculer la masse de cuivre pur formé.

4. En déduire la teneur en argent du cuivre brut.

#### Données

- Masse molaire:  $M(\text{Cu}) = 63,50$  g mol<sup>-1</sup>.
- Nombre d'Avogadro :  $N = 6,022 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>.
- Valeur absolue de la charge de l'électron :  $e = 1,602 \times 10^{-19}$  C.



## Piles

### BTS Analyses biologiques 2001

- Le numéro atomique de l'atome de fer est  $Z = 26$ .
  - Ecrire sa structure électronique.
  - En déduire la structure électronique de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ .
- On considère la pile dont les deux compartiments sont formés
  - d'une solution contenant les ions fer II dans laquelle plonge une lame de fer pour l'un
  - d'une électrode de platine plongeant dans une solution acide contenant les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  pour l'autre.

Les concentrations molaires sont les suivantes

- premier compartiment:  $[\text{Fe}^{2+}] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- deuxième compartiment:  $[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 1$

Un voltmètre mis aux bornes de cette pile indique une différence de potentiel positive de 1,70 V entre l'électrode de platine et l'électrode de fer (reliée à la masse du voltmètre)

- Faire un schéma de cette pile et indiquer ses polarités.
- Lorsque la pile débite, indiquer le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.
- En déduire alors les réactions se produisant sur chaque électrode, et le bilan de ces réactions.
- Calculer le potentiel pris par l'électrode de platine.  
Quel est le potentiel de l'électrode de fer ? En déduire le potentiel standard d'oxydoréduction du couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ .

On donne :  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$

### BTS Biochimiste 2000

On réalise les deux électrodes suivantes

- l'électrode n° 1 est constituée d'une lame de cuivre plongeant dans 100 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de nitrate de cuivre :  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  de concentration molaire égale à  $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- l'électrode n° 2 est constituée d'une lame de zinc plongeant dans 100 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse de nitrate de zinc :  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  de concentration molaire égale à  $2,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- Donner l'expression du potentiel  $E_1$  de l'électrode 1. Calculer  $E_1$ .
- Donner l'expression du potentiel  $E_2$  de l'électrode 2. Calculer  $E_2$ .
- On relie les deux électrodes par un pont ionique.
  - Représenter la pile ainsi constituée. Indiquer la polarité des électrodes et le sens de passage du courant lorsque la pile débite.
  - Calculer la f.e.m. de la pile au début de son fonctionnement.
  - Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique mise en jeu lorsque la pile débite.

Données

$$R.T/F \ln x = 0,06 \log x.$$

$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$$

### BTS Hygiène Propreté Environnement 2003

#### CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE

On constitue une cellule électrochimique en associant les deux couples redox  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$  et  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ .

- On utilise cette cellule comme une pile.
  - En se plaçant dans les conditions standard, quelle est la polarité de ses électrodes? Quelle est l'anode, quelle est la cathode ? Justifier.
  - Écrire les demi équations rédox de chaque couple et en déduire l'équation bilan de la réaction qui se produit quand la pile débite.
  - Les concentrations initiales en ions nickel II ( $\text{Ni}^{2+}$ ) et en ions argent I ( $\text{Ag}^+$ ) sont égales à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et chacun des compartiments de la cellule contient 100 mL de solution. Calculer, en utilisant la formule de Nernst, la force électromotrice de cette pile.
- Reliée à un circuit électrique, cette pile débite un courant de 0,2 A. Elle fonctionne pendant une heure.
  - Quelle est la quantité d'électricité  $Q$  qui a traversé le circuit ? En déduire le nombre de moles d'électrons qui a circulé.

- 2.2. Quelle quantité d'ions  $\text{Ag}^+$  a disparu ? Quelle quantité d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  s'est formée ?
- 2.3. Quelles sont les nouvelles concentrations en ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Ni}^{2+}$  ?
- 2.4. En déduire la force électromotrice de la pile au bout d'une heure de fonctionnement.

Données:

Potentiels standards :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$        $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,25 \text{ V}$

L'intensité électrique  $I$  (en A) est reliée à la charge électrique  $Q$  (en C) débitée pendant le temps  $t$  (en s) par :

$$I = \frac{Q}{t}$$

La quantité d'électricité d'une mole d'électrons est de 96500 C (1 Faraday).

Formule de Nernst :  $E = E_{\text{ox/red}}^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$

### BTS Domotique 2001

Une pile alcaline zinc-dioxyde de manganèse a les caractéristiques suivantes –

- f.e.m. : 6,0 V
- capacité : 0,10 A h
- puissance maximale : 0,20 W.

Les réactions se produisant aux électrodes en zinc et en carbone entouré de  $\text{MnO}_2$  sont

- électrode de zinc       $\text{Zn} + 4 \text{OH}^- \rightarrow [(\text{Zn}(\text{OH})_4)]^{2-} + 2 \text{e}^-$

- électrode de carbone :  $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{MnO}(\text{OH}) + 2 \text{OH}^-$

1. Sur quelle électrode se trouve la borne positive ?
2. Désigner le type de la réaction qui se produit sur chaque électrode.
3. Quelle est la quantité d'électricité  $Q$ , exprimée en coulombs, que peut fournir la pile ?
4. Combien de temps peut-elle fonctionner à pleine puissance, la f.e.m. restant constante ? En déduire l'énergie que peut fournir la pile.
5. Calculer les masses minimales de zinc et de dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) que la pile doit contenir afin de pouvoir fournir toute la quantité d'électricité disponible .

Données :

- Charge électrique d'une mole d'électrons :  $9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
- Masses molaires:  $M(\text{Zn}) = 65,4 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Mn}) = 55 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$

### BTS Industries céramiques 2001

On négligera toute oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  par le dioxygène dissous dans l'eau. On considère les deux demi-piles suivantes

La demi-pile 1 est constituée d'une électrode de platine plongeant dans une solution contenant  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  d'ions  $\text{Fe}^{2+}$

La demi-pile 2 est constituée d'une électrode de platine plongeant dans une solution contenant  $2,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  d'ions étain (IV)  $\text{Sn}^{4+}$  et  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  d'ions étain (II)  $\text{Sn}^{2+}$ .

On prendra  $R.T.Ln x = 0,06 \cdot \log x$ , l'étude ayant lieu à  $25^\circ\text{C}$ .

1. Ecrire la demi-équation électronique du couple redox intervenant dans la demi-pile 1 ; exprimer puis calculer son potentiel redox.
2. Ecrire la demi-équation électronique du couple redox intervenant dans la demi-pile 2 ; exprimer puis calculer son potentiel redox.
3. On associe les deux demi-piles.
  - 3.1. Faire le schéma de la pile ainsi réalisée.
  - 3.2. Indiquer la polarité des électrodes ainsi que l'équation-bilan lorsque la pile débite.
  - 3.3. Calculer la force électromotrice de la pile.
4. Après un certain temps de fonctionnement  $\tau$  le potentiel de l'électrode 2 est devenu égal à 0,20 V. Calculer les nouvelles concentrations molaires en ions étain (II) et en ions étain (IV) dans la demi-pile 2.
5. En déduire les concentrations en ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans la demi-pile 1 à ce même instant  $\tau$

Données:  $E^\circ(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0,67 \text{ V}$  ;  $E^\circ(\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}) = 0,14 \text{ V}$ .

**Rem (DP) : Avec ces données, on arrive en 5. à une impossibilité. Il vaudrait mieux prendre  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  et  $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$**

## Dosages

### BTS Travaux publics 2003

Remarque préliminaire: pour simplifier l'écriture des équations, on utilisera  $H^+$  en lieu et place de  $H_3O^+$ .

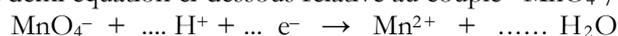
- On considère la réaction d'oxydoréduction entre l'ion permanganate  $MnO_4^-$  et le dioxyde de soufre  $SO_2$  qui, en solution aqueuse, donne  $Mn^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$ .

1.1.

En utilisant les données du tableau ci-contre, justifier le sens de cette réaction et préciser le rôle de l'ion permanganate.

Couples REDOX	Potentiels REDOX normaux en volt
$SO_4^{2-}$	+0,17
$MnO_4^- / Mn^{2+}$	+1,51

1.2. Equilibrer la demi équation ci-dessous relative au couple  $MnO_4^- / Mn^{2+}$



1.3. L'autre demi équation étant



en déduire l'équation complète équilibrée relative à la réaction entre l'ion permanganate et le dioxyde de soufre.

1.4. Montrer que le nombre de moles de dioxyde de soufre  $SO_2$  qui réagissent est 2,5 fois le nombre de moles de permanganate.

La suite peut être traitée indépendamment en utilisant le résultat énoncé au 1.4.

- On utilise cette réaction pour doser 10,0 cm<sup>3</sup> d'une solution de dioxyde de soufre  $SO_2$  à l'aide d'une solution de permanganate de potassium dont la couleur violette est uniquement due à l'ion  $MnO_4^-$ . Il faut verser 20,0 cm<sup>3</sup> de cette solution pour obtenir l'équivalence.

2.1. Faire un schéma complet et soigneusement annoté de ce dosage.

2.2. Dire comment on voit que l'équivalence est atteinte sachant qu'une solution de sulfate de manganèse II est incolore.

Calculer la concentration molaire de la solution de  $SO_2$  dosée, sachant que celle de la solution de permanganate de potassium vaut 0,0100 mol · L<sup>-1</sup>.

### BTS Qualité dans les industries alimentaires et les bio-industries 2001

La composition chimique du vin est d'une grande complexité : plusieurs centaines de corps y participent. Ils proviennent directement du raisin ou sont produits au cours de la fermentation alcoolique et des transformations bactériennes.

On y trouve de l'eau, de l'éthanol, des acides organiques (acide tartrique, acide citrique ...), du dioxyde de soufre (surtout dans les vins blancs), des sucres, des substances minérales (fer, cuivre à l'état d'ions)...

#### Dosage de l'éthanol d'un vin

- On place, dans un ballon rôdé, 20,0 mL de vin, 200 mL d'eau distillée, on distille ce mélange. On obtient 50,0 mL de distillat qu'on verse dans une fiole jaugée de 250 mL. On complète avec de l'eau distillée, cette solution est notée  $S_1$ .

- On prélève 10,0 mL de  $S_1$  auxquels on ajoute  $V_2 = 20,0$  mL de solution de dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) de concentration  $C_2 = 0,115$  mol · L<sup>-1</sup> et 10 mL d'acide sulfurique concentré.

- On dose l'excès d'ions dichromate par les ions fer II d'une solution de sel de Mohr. La concentration des ions  $Fe^{2+}$  est  $C_1 = 0,700$  mol · L<sup>-1</sup>. Le volume équivalent est  $V_1 = 10,3$  mL.

1. Écrire l'équation de la réaction d'oxydation de l'éthanol en acide éthanoïque par les ions dichromate.

2. Écrire l'équation de la réaction entre les ions de dichromate en excès et les ions fer II.

3.

3.1. Calculer la quantité de matière d'ions dichromate en excès.

3.2. Calculer la quantité de matière d'ions dichromate ayant réagi avec l'éthanol.

3.3. Calculer la quantité de matière d'éthanol présente dans 10,0 mL de solution  $S_1$ .

4. Calculer la quantité de matière puis la concentration en éthanol contenu dans l'échantillon de vin initial.

5. La teneur en alcool d'un vin est exprimée par son pourcentage en volume : volume d'éthanol liquide (en litres à 20° C) dissout dans un volume total de 100 L de mélange.

Déterminer le pourcentage volumique en éthanol du vin étudié (encore appelé degré alcoolique).

Données :

- potentiels standards (à 25° C)

- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+} : 1,33 \text{ V}$
- $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} : 0,77 \text{ V}$
- $\text{CH}_3\text{-COOH} / \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} : 0,035 \text{ V}$
- Masse volumique de l'éthanol à  $20^\circ \text{C} : 789 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .
- Masses molaires en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ :  $M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{C}) = 12$  ;  $M(\text{O}) = 16$

### ***BTS Hygiène Propreté Environnement 2004***

#### **VITAMINE C**

L'acide ascorbique d'appellation commerciale « vitamine C 500 » est vendu en pharmacie sous forme de comprimés de vitamine. C'est un acide de formule  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{H}$ .

Pour étudier cet acide, on dissout un comprimé de vitamine C dans de l'eau distillée afin d'obtenir une solution S de volume  $V_S = 200 \text{ mL}$ .

On prélève un volume  $V = 10,0 \text{ mL}$  de cette solution S, que l'on dose avec une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ ) de concentration  $C_B = 1,50 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , en présence d'un indicateur coloré : le rouge de crésol. Le virage de l'indicateur est obtenu pour un volume d'hydroxyde de sodium versé  $V_E = 9,4 \text{ mL}$ .

*Les questions 1, 2 et 3 sont indépendantes.*

1. Écrire l'équation-bilan traduisant la mise en solution aqueuse de l'acide ascorbique.
  - 1.1. Donner la formule de la base conjuguée de l'acide ascorbique, appelée ion ascorbate.
  - 1.2. Exprimer la constante d'acidité  $K_A$  du couple acide ascorbique/ion ascorbate. En déduire une relation entre le  $pK_A$  de ce couple et le  $pH$  de la solution.
2.
  - 2.1. Que peut-on dire de la valeur du  $pH$  à l'équivalence ? Quelle propriété doit avoir un indicateur coloré convenable ?
  - 2.2. Écrire l'équation-bilan de la réaction du dosage.
  - 2.3. Quelle relation peut-on écrire entre les quantités de matière à l'équivalence ? En déduire la concentration  $C_s$  de la solution S, ainsi que la masse d'acide ascorbique contenue dans un comprimé de vitamine C.
  - 2.4. L'appellation commerciale « vitamine C 500 » vous paraît-elle justifiée ?
3. Dans cette question, on se propose de déduire la valeur du  $pK_A$  du couple acide ascorbique/ion ascorbate. On pourra noter cet acide AH. La mesure du  $pH$  de la solution S conduit à 2,7.
  - 3.1. Calculer la concentration en ions hydronium dans la solution S puis celle en ions hydroxyde.
  - 3.2. Écrire la relation traduisant l'électroneutralité de la solution S ; en déduire la concentration en ion ascorbate dans cette solution.
  - 3.3. Écrire la relation traduisant la conservation de la matière lors de la mise en solution de l'acide ascorbique. En déduire la concentration de la forme acide dans la solution S.
  - 3.4. Calculer le  $pK_A$  de ce couple.

#### *Données*

- Masses molaires atomiques :  $M(\text{H}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$        $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$        $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  .
- Produit ionique de l'eau :  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{HO}^-] = 10^{-14}$

### ***BTS Contrôle Industriel et Régulation Automatique 2001***

#### **Le dioxyde de soufre un polluant atmosphérique**

Le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), provenant de la combustion des combustibles fossiles (charbons, gaz naturels, dérivés du pétrole comme le fioul lourd par exemple) et des rejets de l'industrie chimique, est un des polluants atmosphériques responsables des pluies acides.

Mais le dioxyde de soufre est également un intermédiaire chimique industriel important utilisé par exemple dans la synthèse de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Pour lutter contre cette pollution on peut agir de manière préventive en diminuant la teneur en soufre des produits pétroliers mais aussi de manière curative en traitant les effluents (fumées et rejets industriels) avant leur libération à l'atmosphère.

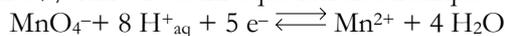
**Contrôle chimique de la teneur en SO<sub>2</sub> (gaz) dans un effluent gazeux d'une cheminée.**

Le dioxyde de soufre étant très soluble dans l'eau on fait barboter lentement un volume de 0,1 m<sup>3</sup> d'air, prélevé à proximité de la sortie de la cheminée, dans 50 mL d'eau distillée de façon à obtenir 50 mL d'une solution aqueuse incolore de dioxyde de soufre.

On réalise un dosage d'oxydoréduction de cette préparation par une solution acidifiée de permanganate de potassium (K<sup>+</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>) de couleur violette et de concentration molaire volumique  $C_1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Le volume de la solution de permanganate de potassium nécessaire pour obtenir l'équivalence est  $V_{\text{éq}} = 12 \text{ mL}$ .

On rappelle que pour le couple MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/ Mn<sup>2+</sup> la demi-équation électronique correspondante s'écrit :



- Écrire pour l'autre couple intervenant (voir les données) la demi-équation électronique correspondante.
- Écrire l'équation globale d'oxydoréduction intervenant au cours de ce dosage en justifiant son sens.
- Expliquer le changement de couleur qui permet de repérer l'équivalence.  
Quel est le nombre de moles d'ions permanganate contenus dans les 12 mL utilisés pour obtenir l'équivalence ?
- En déduire le nombre de moles de dioxyde de soufre dans les 50 mL de solution préparée puis vérifier que l'effluent gazeux analysé contient  $7,5 \times 10^{-4}$  mole de SO<sub>2</sub> par m<sup>3</sup>.
- Sachant que les normes de la CEE fixent une teneur massique en SO<sub>2</sub> de 250 µg m<sup>-3</sup>, comparer cette valeur à la teneur massique en SO<sub>2</sub> de l'effluent. Conclure.

Données :

- Potentiels standard E° en V :  $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2 : 0,17$   $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} : 1,51$   
(violet)/ (incolore)
- Masses molaires atomiques en g mol<sup>-1</sup> : S = 32 ; O = 16

**BTS Industries papetières 2000**

Lors de la détermination de l'indice Kappa, après réaction avec une masse de pâte connue, l'ion permanganate résiduel est dosé par iodométrie.

On donne les potentiels redox standard suivants :

$$E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V} \quad E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,08 \text{ V} \quad E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}.$$

- Réduction de l'ion permanganate.
  - Écrire les demi équations électroniques redox des couples MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>2+</sup> et I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup>.
  - En déduire l'équation de la réaction bilan entre l'ion permanganate et l'ion iodure.
- Les ions iodure ayant été mis en excès, on dose le diiode formé I<sub>2</sub> par l'ion thiosulfate S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>.
  - Écrire l'équation redox bilan entre ces deux espèces.
  - Avec quel indicateur coloré repère-t-on l'équivalence ?
- Ayant opéré avec un volume  $V = 100 \text{ mL}$  de permanganate de potassium de concentration  $C = 0,020 \text{ mol/L}$ , il a fallu  $V' = 28 \text{ mL}$  de solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C' = 0,20 \text{ mol/L}$  pour obtenir l'équivalence.  
Calculer le nombre de moles de permanganate consommé par la pâte.

## Corrosion

### BTS Agroéquipement 2000

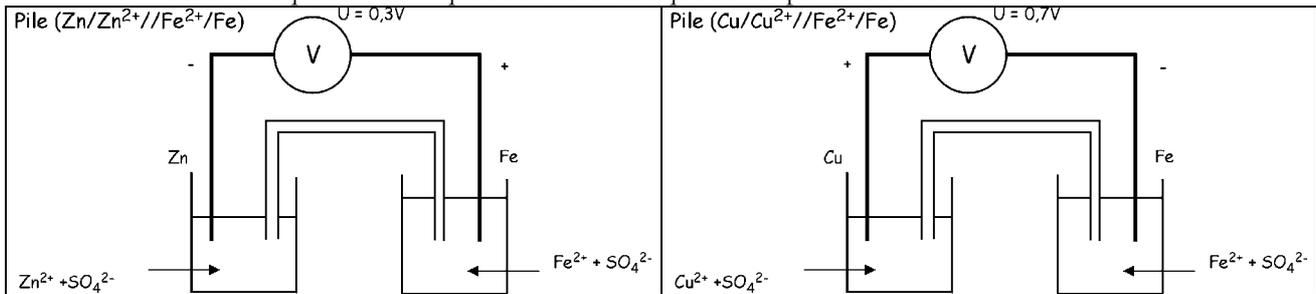
On sait que le fer est sensible à la corrosion. On examine quelques unes de ses propriétés.

1. Le fer est attaqué par les solutions aqueuses acides.

En présence d'une solution d'acide chlorhydrique diluée (*pH* de l'ordre de 3 ou 4), il apparaît des ions (fer II) (on notera ces ions :  $Fe^{2+}$ ) et du dihydrogène  $H_2$ .

1.1. Ecrire les demi-équations d'oxydo-réduction correspondant aux transformations du fer en ion (fer II) et de l'ion en  $H^+$  en dihydrogène  $H_2$ .

1.2. En déduire l'équation chimique traduisant l'attaque du fer par une solution acide.



2. Le zinc Zn et le cuivre Cu sont deux métaux susceptibles de donner respectivement les ions  $Zn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ .

On suppose que l'on se place dans des conditions telles que le fer ne peut donner que l'ion (fer II).

2.1. On construit les piles  $(Zn / Zn^{2+} // Fe^{2+} / Fe)$  et  $(Fe / Fe^{2+} // Cu / Cu)$ . Les montages correspondants sont représentés ci-dessus.

Dans le premier cas, on lit une tension  $U = 0,3 V$ , le zinc étant le pôle négatif. Dans le deuxième, on lit  $U = 0,7 V$ , le fer étant le pôle négatif.

Que prouvent ces deux expériences ? Ecrire les demi-équations électroniques qui ont lieu aux électrodes en précisant bien le sens.

Ecrire les équations représentant les réactions chimiques qui ont lieu quand les piles commencent à débiter, c'est-à-dire juste après qu'on ait remplacé le voltmètre par une lampe.

2.2. Un appareil comme un bateau (ou un tracteur) a une coque en acier susceptible de rester en milieu très humide.

On admet que l'humidité ambiante joue le rôle des électrolytes (solutions de sulfate de fer, de zinc ou de cuivre) et que l'acier se comporte comme le fer.

On veut protéger l'appareil. Va-t-on choisir comme électrode un morceau de zinc ou un morceau de cuivre ? Pourquoi ? Que faut-il faire régulièrement ?

3. On sait que le fer est également protégé lorsqu'il est en milieu très basique (*pH* compris entre 10 et 13).

On veut renforcer le caractère basique des bétons qui le sont déjà. Quel produit envisageriez-vous d'incorporer au ciment afin que l'armature en acier des bétons armés ne soit pas attaquée ?

### BTS enveloppe du bâtiment 2002

On donne les potentiels standard d'oxydoréduction des couples suivants:

Couples	$Ag^+/Ag$	$Cu^{2+}/Cu$	$Pb^{2+}/Pb$	$Fe^{2+}/Fe$	$Zn^{2+}/Zn$
Potentiel standard (V)	0,8	0,34	-0,13	-0,44	-0,76

1. Première expérience

On plonge une lame de fer dans une solution aqueuse contenant des ions  $Cu^{2+}$

1.1. Ecrire les demi-réactions électroniques d'oxydoréduction.

1.2. En déduire l'équation-bilan de la réaction.

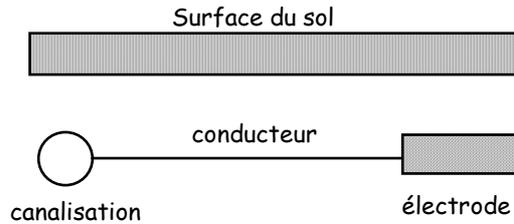
2. Deuxième expérience

On plonge une lame de zinc dans une solution aqueuse contenant des ions  $Fe^{2+}$

2.1. Ecrire les demi-réactions électroniques d'oxydoréduction.

2.2. En déduire l'équation-bilan de la réaction.

3. On veut protéger contre la corrosion une canalisation enterrée en acier ; on la réunit à une électrode.



Choisiriez vous une électrode en cuivre ou en zinc ?  
Justifiez votre réponse à l'aide des résultats précédents

**BTS Architecture intérieure 2004**

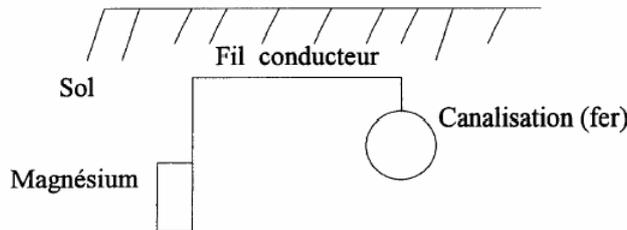
**Corrosion et protection**

On cherche à protéger une canalisation en fonte (alliage contenant essentiellement du fer) enfouie dans le sol.

1. Citer au moins un oxydant (molécule, ion) susceptible, dans ces conditions d'enfouissement, d'oxyder le fer en ion  $Fe^{2+}$ .

La suite de l'exercice est consacrée à la protection de cette canalisation.

Celle-ci est reliée à une électrode de magnésium à l'aide d'un fil conducteur (voir schéma ci-dessous).



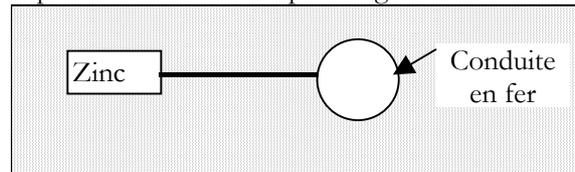
On admet que le pouvoir réducteur du couple  $Mg^{2+}/Mg$  est supérieur à celui du couple  $Fe^{2+}/Fe$ .

2. Expliquer pourquoi le magnésium est capable de protéger la canalisation.
3. Ecrire les demi-équations électrochimiques qui se produisent sur la canalisation en fonte et sur l'électrode de magnésium. Indiquer l'oxydation et la réduction. Donner l'équation globale d'oxydoréduction.
4. Donner le sens de circulation des électrons dans ce montage. Indiquer l'anode et la cathode.
5. Citer deux autres méthodes de protection des métaux contre la corrosion.

**BTS Travaux publics 2004**

Un moyen de protéger les canalisations souterraines en fer consiste à raccorder celles-ci à des blocs de zinc qu'on sacrifie et qu'on remplace régulièrement.

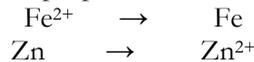
La réalisation de cette protection peut être schématisée par la figure ci-dessous :



La rouille qui se forme sur la canalisation est formée en partie avec des ions fer II ( $Fe^{2+}$ ). Le but de la protection est de reformer du fer sous sa forme métal.

Le zinc sacrifié se transforme lors de la réaction en ion zinc II ( $Zn^{2+}$ ).

1. Compléter les demi-équations électroniques proposées ci-dessous sur la feuille réponse



puis écrire l'équation bilan de cette réaction sur la même feuille réponse.

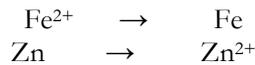
2. Indiquer le sens de déplacement des électrons dans la jonction fer zinc en complétant la figure de la feuille réponse n°1. Indiquer le pôle positif et le pôle négatif de la pile en court-circuit ainsi réalisée.
3. Le courant circulant dans cette jonction est de 50 mA . Quelle quantité d'électricité ce courant transporte-t-il par jour ? Quelle masse de zinc est de cette façon sacrifiée par jour ?
4. Citer un autre moyen de lutte contre la corrosion.

Données

- $M(Zn) = 65,4 \text{ g mol}^{-1}$
- La charge portée par une mole d'électrons est:  $Q_{mol} = 96500 \text{ C}$ .
- La quantité d'électricité transportée par un courant d'intensité  $I$  pendant une durée  $\Delta t$  est donnée par l'expression suivante :  $Q = I \cdot \Delta t$

**Feuille réponse à joindre à la copie**

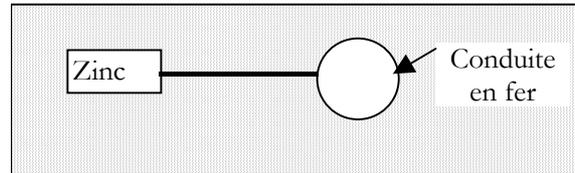
Compléter les demi-équations



Equation - bilan de la réaction totale

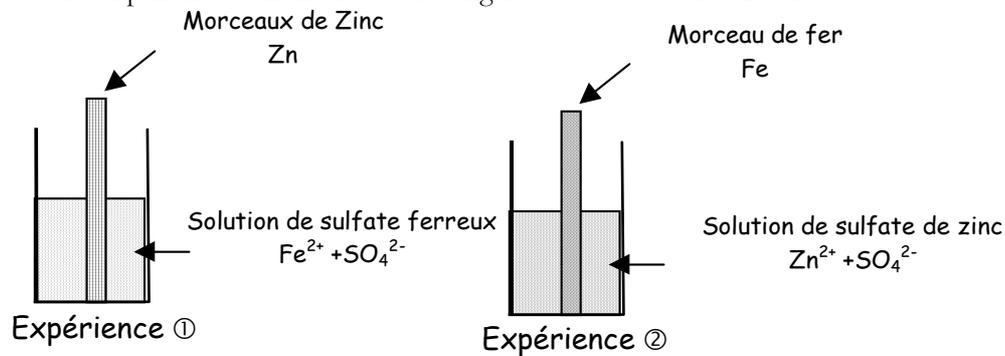


Lutte contre la formation de rouille

**BTS Architecture intérieure 2001**

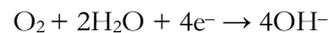
On souhaite réaliser un abri pour les utilisateurs d'un espace jeux.

1. On a effectué les expériences schématisées sur la figure ci-dessous au laboratoire.



1.1. Montrer que, pour l'une des deux expériences, on n'observe aucune réaction chimique. Justifier la réponse (voir figure 1).

1.2. Dans l'autre expérience, écrire les demi-équations rédox et l'équation globale.

2. Le dioxygène  $\text{O}_2$  de l'air oxyde le fer et le zinc, dans certaines conditions. La demi-équation de réduction du dioxygène s'écrit

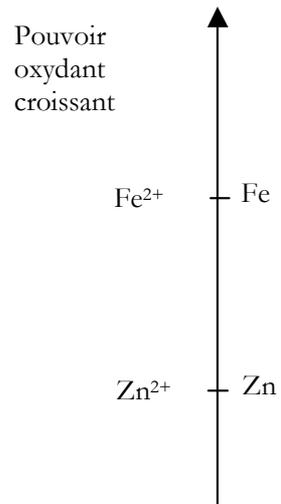
2.1. Placer le couple rédox correspondant sur l'axe tracé, sur la feuille annexe (à rendre avec la copie).

2.2. Écrire les demi-équations rédox et l'équation globale relatives à l'action du dioxygène sur le métal fer.

3. On installe sur l'abri une plaque de fer galvanisé (on rappelle que la galvanisation est une opération qui permet de recouvrir de zinc le fer).

Quel est l'intérêt de ce traitement par le zinc par rapport à une plaque de fer nue ?

Figure 1



# Chimie générale

## Solubilité

### BTS biochimiste 2002

Calculer la solubilité exprimée en mol · L<sup>-1</sup> puis en g · L<sup>-1</sup> du chromate d'argent Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

1. dans l'eau pure ;
2. dans une solution aqueuse de chromate de sodium 2Na<sup>+</sup> + CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> à 16,2 g · L<sup>-1</sup>.

Données :

- $M(\text{Na}) = 23 \text{ g mol}^{-1}$
- $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g mol}^{-1}$
- $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$
- $M(\text{Ag}) = 107,8 \text{ g mol}^{-1}$
- A la température de travail :  $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,26 \times 10^{-12}$ .

### BTS Biotechnologies 2000

Le produit de solubilité du bromate d'argent AgBrO<sub>3</sub> à 25°C est  $K_s = 5,8 \cdot 10^{-5}$

1. Écrire l'équation de l'équilibre de solubilisation et exprimer le produit de solubilité en fonction des concentrations des espèces à l'équilibre.
2. Calculer la solubilité de AgBrO<sub>3</sub> dans l'eau pure à 25°C. En déduire la masse de ce solide que l'on peut dissoudre dans 1 L d'eau.
3. On s'intéresse maintenant à la dissolution du bromate d'argent dans une solution de bromate de sodium de concentration molaire  $c = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ . Calculer la solubilité de AgBrO<sub>3</sub> dans cette solution.  
En déduire la masse de AgBrO<sub>3</sub> que l'on peut dissoudre dans 1 L de cette solution.

Masses molaires atomiques :

- $M(\text{Br}) = 80 \text{ g mol}^{-1}$
- $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$
- $M(\text{Ag}) = 107,8 \text{ g mol}^{-1}$

### BTS Métiers de l'eau 2001

#### Détermination expérimentale du produit de solubilité d'un sel métallique noté M<sub>2</sub>A

Dans cet exercice de nombreuses questions sont indépendantes, des résultats intermédiaires permettent de poursuivre.

Industriellement il est souvent important de récupérer ou d'éliminer certains ions métalliques dissous. Une des techniques possibles est la précipitation de ces ions, pour cela il convient de connaître le produit de solubilité des solides ioniques qu'ils peuvent former.

Données

- $\frac{RT}{F} \ln = 0,06 \log$
- Potentiels standards :  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ V}$  ;  $E_{\text{M}^+/\text{M}_{(s)}}^0 = 0,80 \text{ V}$
- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,00 \times 10^{-14}$
- Constante d'acidité du couple NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/NH<sub>3</sub> :  $K_a = 10^{-9,25}$

#### 1. Etude préalable.

1.1. Écrire les demi-équations électroniques relatives aux couples H<sup>+</sup>/H<sub>2(g)</sub> et M<sup>+</sup>/M<sub>(s)</sub>.

En déduire les expressions des potentiels rédox respectifs  $E_1$  du couple H<sup>+</sup>/H<sub>2(g)</sub> et  $E_2$  du couple M<sup>+</sup>/M<sub>(s)</sub> à l'aide de la relation de Nernst.

1.2. On réalise une solution aqueuse de chlorure d'ammonium et d'ammoniac de concentrations molaires respectives  $a$  et  $b$  (en mol · L<sup>-1</sup>).

1.2.1. Écrire les équations des équilibres s'établissant lors de la mise en solution du chlorure d'ammonium d'une part, et de l'ammoniac, d'autre part.

1.2.2. Écrire les différentes relations entre les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution (lois de conservation et constantes d'équilibre).

1.2.3. En déduire que le  $pH$  de la solution peut avoir pour expression  $pH = pK_a + \log\left(\frac{b}{a}\right)$  si l'on effectue des approximations que l'on précisera.

1.2.4. Calculer le  $pH$  de la solution si :  $a = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $b = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Vérifier que l'approximation ci-dessus était légitime.

2. Mesure expérimentale du produit de solubilité. On réalise une pile de la manière suivante

- la demi-pile ① de potentiel  $E_1$  est une électrode à hydrogène comprenant une lame de platine trempant dans la solution ( $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{NH}_3$ ) étudiée au 1.2. et dans laquelle la pression d'hydrogène est maintenue égale à 1 bar.
- la demi-pile ② de potentiel  $E_2$  est une lame de métal M trempant dans une solution saturée de sel peu soluble  $\text{M}_2\text{A}$ .

On relie la demi-pile ① à la borne COM et la demi-pile ② à la borne V d'un voltmètre, la valeur expérimentale de la force électromotrice (f.e.m.)  $e$  donnée par l'appareil est de 1,26 V.

2.1. Proposer un schéma de la pile et son écriture conventionnelle

2.2. A partir des résultats de la partie 1, calculer  $E_1$ .

Exprimer  $e$  en fonction de  $E_1$  et  $E_2$ . En déduire la valeur de la concentration molaire  $[\text{M}^+]$  de l'ion  $\text{M}^+$ .

2.3. Ecrire l'équilibre chimique s'établissant entre  $\text{M}_2\text{A}$ ,  $\text{M}^+$  et  $\text{A}^{2-}$  dans la solution. Exprimer le produit de solubilité  $K_s$  du composé  $\text{M}_2\text{A}$ . Calculer sa valeur, à partir des données de l'expérience.

### BTS Industries papetières 2001

Le produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium (chaux)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  à 20 °C est  $K_s = 8 \times 10^{-6}$ .

1. Calculer la solubilité  $S$  (en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et  $s$  (en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) de l'hydroxyde de calcium dans l'eau pure.
2. Dans un litre ( $V = 1 \text{ L}$ ) de solution bien agitée de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  de concentration molaire  $C = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , on ajoute goutte à goutte de la soude de concentration  $C' = 6,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Soit  $v$  le volume de soude à ajouter pour que débute la précipitation de l'hydroxyde de calcium.
  - 2.1. En supposant que  $v$  est beaucoup plus petit que  $V$ , calculer le  $pH$  de début de précipitation.
  - 2.2. En déduire le volume  $v$  de soude versé.
3. On dose un volume  $V_B = 20,0 \text{ mL}$  d'une solution de chaux (non saturée) par une solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentration molaire  $0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . L'équivalence se produit pour 12,0 mL d'acide versé.
  - 3.1. Quelle est la valeur du  $pH$  à l'équivalence ? Pourquoi ?
  - 3.2. Calculer la concentration molaire  $C_B$  de la solution de chaux ainsi dosée.

On donne les masses molaires atomiques suivantes en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ : H=1; O =16 ; Ca = 40,1.

### BTS Métiers de l'eau 2003

#### Les ions chlorure dans l'eau

Les réactions de précipitation permettent de récupérer et d'éliminer certains ions métalliques dissous ; elles sont aussi mises en oeuvre dans des dosages volumétriques

Données à 25 °C, température des expériences

- Produit de solubilité  $K_s$ 
    - $\text{AgCl}$  précipité blanc qui noircit à la lumière :  $K_{s1} = K_s(\text{AgCl}) = 1,60 \times 10^{-10}$
    - $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  précipité rouge :  $K_{s2} = K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1,70 \times 10^{-12}$
1. Solubilité
    - 1.1. Calculer les solubilités  $s$  du chlorure d'argent et  $s_1$  du chromate d'argent dans l'eau pure, l'exprimer en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
    - 1.2. On ajoute des ions chlorure à une solution saturée de chlorure d'argent, quel est, qualitativement, l'effet de cette addition sur la solubilité du chlorure d'argent ? Justifier votre réponse.
    - 1.3. On ajoute une quantité  $n = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$  de chlorure de sodium solide à un litre de solution saturée de chlorure d'argent (on négligera la variation de volume). Déterminer la nouvelle solubilité  $s'$  du chlorure d'argent et exprimer sa valeur en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .
  2. Dosage des ions chlorure dans l'eau.
 

Pour qu'une eau soit propre à la consommation elle doit répondre à un certain nombre de normes. Parmi celles ci figure le taux d'ions chlorure maximal qui ne doit pas être dépassé.

Pour vérifier si le taux d'ions chlorure contenus dans une eau ne dépasse pas le taux maximal fixé à  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , on met en oeuvre le dosage suivant (protocole AFNOR, Norme NF T 90-014)

*Mode opératoire*

On prend une prise d'essai de volume  $V = 100 \text{ mL}$  d'eau à doser auquel on ajoute un volume  $v = 1,00 \text{ mL}$  d'une solution  $S$  de chromate de potassium à la concentration massique  $c_m = 50,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On verse dans le mélange précédent, une solution  $S_1$  de nitrate d'argent obtenue par dissolution d'une masse  $m_1 = 4,79 \text{ g}$  de nitrate d'argent dans de l'eau, le volume de la solution étant complété à un litre. On observe dès la première goutte versée, l'apparition d'un précipité blanc. L'équivalence est mise en évidence par le passage de la teinte jaune à une très faible teinte brunâtre due à la précipitation du chromate d'argent. L'équivalence est obtenue après addition d'un volume de solution  $S_1$  égal à  $V_{1E} = 8,50 \text{ mL}$ .

## 2.1. A propos des solutions utilisées dans le dosage.

2.1.1. Solution  $S_1$ 

2.1.1.1. Déterminer la quantité  $n_1$  de nitrate d'argent utilisé pour préparer un litre de solution titrante  $S_1$

2.1.1.2. En déduire la concentration molaire (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) des ions argent,  $\text{Ag}^+$ , dans cette solution.

2.1.2. Solution  $S$ 

2.1.2.1. Déterminer la quantité  $n$  de chromate de potassium utilisé pour préparer un litre de solution  $S$ .

2.1.2.2. En déduire la concentration molaire (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) des ions chromate,  $\text{CrO}_4^{2-}$  dans cette solution.

## 2.2. A propos des réactions de précipitation mises en jeu lors du dosage.

Écrire les équations des réactions de précipitation susceptibles d'avoir lieu lors de l'addition de la solution  $S_1$  de nitrate d'argent.

2.2.1. Avec les ions chlorure.

2.2.2. Avec les ions chromate.

## 2.3. Taux d'ions chlorure dans l'eau analysée.

2.3.1. En supposant que la réaction de précipitation des ions argent avec les ions chlorure est totale, calculer la concentration molaire (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) des ions chlorure dans l'eau analysée.

2.3.2. Le résultat s'exprime en milliéquivalents d'ions chlorure par litre : 1. milliéquivalent par litre est égal à 35,5 mg par litre d'ions chlorure.

2.4. Montrer que la teneur  $T$  de cette eau en ions chlorure en milliéquivalent par litre peut se mettre sous la forme :  $T = V_{1E} \times 0,282$  ( $V_{1E}$  étant exprimé en mL)

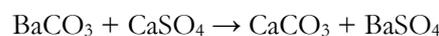
Calculer la valeur de la teneur  $T$  de cette eau en ions chlorure et en déduire si le taux maximal fixé est dépassé.

**BTS Industries céramiques 2002****Solubilité du sulfate de calcium  $\text{CaSO}_4$** 

1. Écrire l'équation de la réaction de dissolution du sulfate de calcium dans l'eau ; quelle est l'expression de son produit de solubilité  $K_s$ .
2. En négligeant la basicité de l'ion sulfate, déterminer la solubilité du sulfate de calcium.

Données :  $K_s(\text{CaSO}_4) = 10^{-4,62}$ .

3. Afin d'éliminer le sulfate de calcium contenu dans l'argile, on ajoute du carbonate de baryum et le bilan de la réaction totale s'écrit:



Déterminer la quantité de matière ainsi que la masse de carbonate de baryum à ajouter à 100,0 g d'argile pour réaliser cette opération.

Données : Masses atomiques molaires :  $M(\text{Ba}) = 137,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

**BTS Industries papetières 2004**

Pour tout le problème

Élément	H	C	O	Na	S	Ca
Masse molaire ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	1,0	12,0	16,0	23,0	32,0	40,1

- Pour les calculs on assimilera les solutions à des solutions diluées.
- L'ion  $\text{Na}^+$  est un ion spectateur (sans action) sur le plan acido-basique et en oxydoréduction.

On se propose d'étudier quelques propriétés de la liqueur blanche.

**Solubilité**

Au cours du procédé Kraft les ions  $\text{HO}^-$  sont régénérés par caustification. Cette opération produit du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  (blanc) très peu soluble qui précipite, son élimination par filtration donne la liqueur blanche.

Le produit de solubilité du carbonate de calcium est caractérisé par  $pK_s(\text{CaCO}_3) = 8,6$ .

1. Écrire l'équation bilan de dissolution du carbonate de calcium.
2. Calculer la concentration molaire en  $\text{Ca}^{2+}$  dans la liqueur blanche en la considérant comme une solution saturée en carbonate de calcium (on négligera toutes les autres réactions possibles dans cette liqueur).
3. En déduire la masse maximale de carbonate de calcium en solution dans  $1 \text{ m}^3$  de liqueur blanche (on donne  $M(\text{CaCO}_3) = 100,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

### **BTS Communication graphique et productique graphique 2004**

#### **DEVELOPPEMENT PHOTOGRAPHIQUE: ETUDE D'UN FIXATEUR**

Le fixateur utilisé lors d'un développement a la composition suivante

- solution de thiosulfate de sodium ( $2 \text{ Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )
- solution tampon : mélange de sulfite de sodium et d'hydrogénosulfite de sodium

#### **Etude de l'action du thiosulfate de sodium**

1. Préparation d'un précipité de bromure d'argent  
On mélange dans un tube à essai un volume  $V_1 = 2 \text{ mL}$  d'une solution de nitrate d'argent ( $\text{Ag}^+ + \text{NO}_3^-$ ) de concentration  $C_1 = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et un volume  $V_2 = 5 \text{ mL}$  d'une solution de bromure de potassium ( $\text{K}^+ + \text{Br}^-$ ) de concentration  $C_2 = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
  - 1.1. En faisant l'hypothèse qu'il n'y a pas de formation de précipité, calculer les concentrations des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Br}^-$  dans le mélange.
  - 1.2. L'hypothèse du 1.1 est incorrecte puisque l'on observe un précipité de bromure d'argent  $\text{AgBr}$ . Ecrire l'équation correspondant à cette réaction de précipitation.
  - 1.3. -Justifier la formation de ce précipité par un calcul. On donne:  $pK_s(\text{AgBr}) = 12$ .
2. Action des ions thiosulfate ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) sur le précipité de bromure d'argent  
On ajoute dans le tube à essai précédent quelques millilitres d'une solution de thiosulfate de sodium. On observe la disparition du précipité de bromure d'argent.
  - 2.1. Ecrire l'équation de la réaction qui s'est produite sachant que le précipité  $\text{AgBr}$  a réagi avec les ions thiosulfate pour former des ions complexes très solubles dans l'eau, de formule  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$  et des ions bromure  $\text{Br}^-$ .
  - 2.2. Comment s'appelle ce type de réaction ?
  - 2.3. Après plusieurs utilisations, on constate une baisse d'efficacité du fixateur. Comment peut-on l'expliquer ?
3. Fixage d'une image  
Rappeler en quoi consiste cette étape du développement et justifier l'utilisation du thiosulfate de sodium.

## Conductimétrie

### BTS Traitement de surface 2002 :

#### Données

- Conductivités molaires ioniques ramenées à l'unité de charge à 25 °C
  - $\lambda_{\text{Ba}^{2+}} = 6,4 \times 10^{-3} \text{ S m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  ;
  - $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,1 \times 10^{-3} \text{ S m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
  - $\lambda_{\text{SO}_4^{2-}} = 8,0 \times 10^{-3} \text{ S m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- Masses molaires
  - $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g mol}^{-1}$  ;
  - $M(\text{S}) = 16,10 \text{ g mol}^{-1}$
- On rappelle la relation exprimant la conductivité d'un ion dans la solution:  $\sigma_i = z_i \cdot \lambda_i \cdot C_i$ . avec  $C_i$  concentration molaire volumique de l'ion,  $\lambda_i$  valeur de la conductivité molaire ionique ramenée à l'unité de charge et  $z_i$  valeur absolue de la charge de l'ion.

#### 1. Principe du conductimètre

Un conductimètre est un ohmmètre mesurant la résistance de la solution dans sa cellule de mesure . Celle-ci est constituée de deux plaques parallèles de même surface  $S = 1,0 \text{ cm}^2$  et distantes d'une longueur  $l = 1 \text{ cm}$ .

1.1. Exprimer la conductance  $G$  en fonction de la conductivité  $\sigma$  de la solution.

1.2. Donner les unités légales correspondant aux grandeurs :  $G$  et  $\sigma$ .

#### 2. Mesure de la concentration d'une solution d'éthanoate de baryum $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ :

On plonge la cellule du conductimètre dans une solution diluée d'éthanoate de baryum. On mesure, à 25°C, la valeur de la conductance :  $G = 209 \mu\text{S}$ .

2.1. Comment est assuré le passage du courant dans l'électrolyte ?

2.2. Etablir l'expression de la conductivité  $\sigma$  de la solution, en fonction de la concentration de la solution.

2.3. Calculer la valeur de la concentration de la solution.

#### 3. Dosage des ions sulfates contenus dans une eau

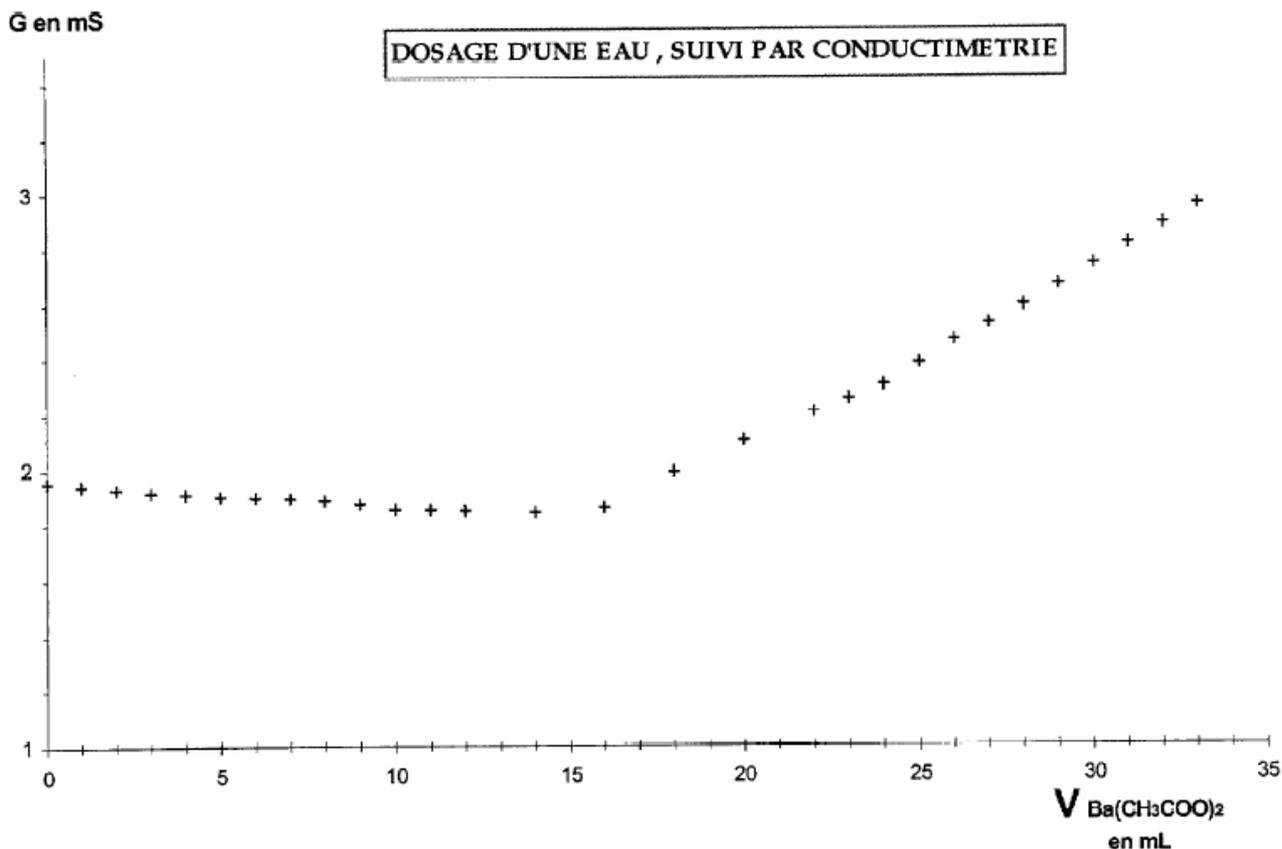
Une solution titrante d'éthanoate de baryum de concentration décimolaire ( $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ) est utilisée pour titrer les ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  d'une eau. Dès qu'on verse l'éthanoate de baryum dans l'eau, on observe un trouble blanc.

3.1. Écrire l'équation de la réaction chimique qui s'effectue entre ces deux solutions.

3.2. Le dosage de 150 mL d'eau est suivi par conductimétrie. On trace la courbe ci-jointe donnant la conductance  $G$  corrigée en fonction du volume  $V$  de solution d'éthanoate de baryum versé.

Interpréter cette courbe.

3.3. Déduire de cette courbe la concentration massique volumique en ions sulfate de l'eau dosée.



### BTS Biotechnologie 2002

#### Conductimétrie et solubilité

Afin de déterminer le produit de solubilité de l'hydroxyde de cadmium ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ), on mesure, à  $25^\circ\text{C}$ , la conductivité d'une solution saturée de ce sel. On trouve  $\sigma = 630 \mu\text{S m}^{-1}$ .

- On rappelle que la conductivité d'une solution a pour expression  $\sigma = \sum_i |z_i| \Lambda_i^0 C_i$ . Donner la signification de chaque terme, préciser les unités dans le système international.
- Le pH de l'eau pure étant égal à 7, calculer la conductivité de l'eau pure. Comparer le résultat obtenu à la conductivité de la solution saturée d'hydroxyde de cadmium. Conclure.
- Exprimer la concentration des ions présents dans la solution saturée d'hydroxyde de cadmium en fonction de la solubilité  $s$  de l'hydroxyde de cadmium.
- Exprimer la conductivité de la solution en fonction de  $s$ . En déduire une valeur expérimentale de  $s$  (en  $\text{mol L}^{-1}$  et en  $\text{g L}^{-1}$ ).
- Donner l'expression du produit de solubilité de l'hydroxyde de cadmium en fonction de  $s$ . Calculer numériquement cette constante.

Données

$$\Lambda_{\text{Cd}^{2+}}^0 = 5,4 \times 10^{-3} \text{ S.I.}; \quad \Lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 = 35,0 \times 10^{-3} \text{ S.I.}; \quad \Lambda_{\text{OH}^-}^0 = 19,9 \times 10^{-3} \text{ S.I.}$$

Masses atomiques molaires  $M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$ ;  $M(\text{Cd}) = 112 \text{ g mol}^{-1}$

### BTS Biotechnologie 2003

Données :

Conductivités molaires ioniques  $\Lambda_i$  ( $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) à  $20^\circ\text{C}$  des ions :

$$\text{H}_3\text{O}^+ : 350 \times 10^{-4}; \quad \text{OH}^- : 200 \times 10^{-4}; \quad \text{NH}_4^+ : 74 \times 10^{-4}; \quad \text{Cl}^- : 76 \times 10^{-4}$$

Constante de la cellule conductimétrique :  $K = 10^{-2} \text{ m}$

Expression de la conductivité d'une solution:  $\gamma = \sum_i |z_i| \Lambda_i C_i$

On dose par conductimétrie une solution S d'ammoniac de concentration  $C_b$  par une solution d'acide chlorhydrique.

La solution S à doser est introduite dans la burette.

On verse dans un bécher 10 mL de la solution d'acide chlorhydrique, de concentration  $C_a = 0,100 \text{ mol L}^{-1}$ , auxquels on ajoute 90 mL d'eau distillée. Dans ce bécher est également plongée la cellule conductimétrique, ce qui permet de suivre l'évolution de la conductance  $G$  de la solution contenue dans le bécher au cours du dosage. Les résultats sont les suivants

$V_{\text{NH}_3}(\text{mL})$	0	2	4	6	8	10	12	14	16
$G(\text{mS})$	4,26	3,75	3,05	2,50	1,95	1,50	1,52	1,47	1,50

1. Tracer le graphe  $G = f(V_{\text{NH}_3})$  sur papier millimétré.

Echelle : 2 cm  $\leftrightarrow$  1 mS

1 cm  $\leftrightarrow$  1 mL

2. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

3. Interpréter l'allure de la courbe.

4. Déterminer la concentration  $C_b$  de la solution S.

5. Expliquer pourquoi on ajoute 90 mL d'eau distillée à la solution d'acide chlorhydrique contenue dans le bécher.

6. Conductivité, conductance

Préciser les unités, dans le système international, des grandeurs intervenant dans l'expression de la conductivité  $\gamma$ .

Exprimer la conductivité de la solution du bécher pour  $V_{\text{NH}_3} = 0 \text{ mL}$ . Calculer sa valeur théorique. En déduire celle de la conductance correspondante.

La conductance est constante à partir de l'équivalence, déterminer sa valeur théorique.

### BTS Communication graphique 2002

#### L'ion $\text{Ag}^+$ dans le processus de développement photographique

Une solution de révélateur, achetée dans le commerce, contient

- de l'hydroquinone, notée  $\text{QH}_2$  : ..... 12 g
- du carbonate de potassium  $\text{K}_2\text{CO}_3$  : ..... 60 g
- du bromure de potassium  $\text{KBr}$  : ..... 4 g
- ...
- Volume total : ..... 1 L

Ce révélateur est prêt à l'emploi : il est utilisé sans dilution.

#### Étude des ions $\text{Ag}^+$

On considère que la couche sensible d'une pellicule est formée de bromure d'argent  $\text{AgBr}$ .

1. Calculer la solubilité  $s$  du bromure d'argent dans l'eau pure.

2. Pourquoi cette solubilité est-elle plus faible dans le révélateur que dans l'eau pure ?

3. En déduire que, dans la solution de révélateur, la concentration molaire  $[\text{Ag}^+]$  a pour valeur  $[\text{Ag}^+] = 8,0 \times 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$ .

Données

- Masses molaires:  $M(\text{K}) = 39 \text{ g mol}^{-1}$        $M(\text{Br}) = 80 \text{ g mol}^{-1}$        $M(\text{Ag}) = 107 \text{ g mol}^{-1}$
- Produit de solubilité :  $K_s(\text{AgBr}) = 2,7 \times 10^{-13}$

### BTS Esthétique Cosmétique 2004

Données

- Masse molaire en  $\text{g mol}^{-1}$  :
- $M_{\text{C}} = 12$  ;  $M_{\text{H}} = 1$  ;  $M_{\text{O}} = 16$  ;  $M_{\text{S}} = 32$  ;  $M_{\text{N}} = 14$  ;  $M_{\text{Cl}} = 35,5$ .
- $pK_A(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,3$ .
- $pK_e = 14$ .

1. Soit le couple acide / base :  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ .

1.1. Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  avec l'eau.

1.2. Exprimer la constante d'acidité de ce couple.

1.3. L'expression du  $pH$  d'une solution aqueuse d'ammoniac de concentration initiale  $C$  est

$$pH = 1/2 (pK_e + pK_A + \log C).$$

Donner les conditions de validité de cette relation. Calculer la valeur numérique du  $pH$  si  $C = 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

2. On désire maintenant déterminer la concentration d'une solution de chlorure d'ammonium.

2.1. Serait-il opportun d'effectuer le dosage acido - basique de cette solution de chlorure d'ammonium avec une solution d'hydroxyde de sodium (soude) ? Justifier votre réponse.

- 2.2. On effectue en fait un dosage par conductimétrie. Pour cela, dans 10,0 mL de solution de chlorure d'ammonium, on ajoute progressivement une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et on mesure la conductivité  $\sigma$  du milieu réactionnel, à l'aide d'un conductimètre constitué de deux plaques métalliques d'aire  $S = 0,360 \text{ cm}^2$  et séparées par une distance  $l$ . Pour considérer le volume du milieu réactionnel constant, on ajoute 300mL d'eau. On obtient le tableau de mesures suivant

$V_b(\text{mL})$	2	4	6	8	10	12	14	16
$\sigma (\text{S m}^{-1})$	$4,63 \times 10^{-2}$	$4,50 \times 10^{-2}$	$4,39 \times 10^{-2}$	$4,32 \times 10^{-2}$	$4,30 \times 10^{-2}$	$5,62 \times 10^{-2}$	$6,70 \times 10^{-2}$	$8,00 \times 10^{-2}$

2.2.1. Ecrire l'équation de la réaction de l'hydroxyde de sodium sur le chlorure d'ammonium.

2.2.2. Donner la représentation graphique de  $\sigma = f(V_b)$ .

Déterminer les coordonnées du point d'équivalence ; justifier sommairement cette détermination.

En déduire la concentration en ions ammonium puis la concentration massique en chlorure d'ammonium de la solution initiale.

3. On donne les conductivités molaires ioniques suivantes:

$$\lambda_{\text{Na}^+} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ et } \lambda_{\text{Cl}^-} = 7,6 \times 10^{-3} \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}.$$

- 3.1. Exprimer puis calculer la conductivité du milieu réactionnel à l'équivalence. Cette valeur est-elle en accord avec la valeur expérimentale ?
- 3.2. Quelle est la nature du courant électrique qui alimente la cellule conductimétrique ? Justifier brièvement la réponse.

## Complexes

### BTS Industries céramiques 2001

Dans 100 mL de solution contenant  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  on ajoute une solution à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de thiocyanate de potassium ( $\text{K}^+ + \text{SCN}^-$ ); les ions thiocyanate  $\text{SCN}^-$  donnent avec les ions  $\text{Fe}^{3+}$  une coloration rouge sang due aux ions complexes  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$

Dans ce qui suit, on considérera que seul l'ion de formule  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  intervient.

1. Donner le nom de cet ion complexe.
2. Ecrire l'équation de la réaction de dissociation du complexe et donner l'expression de sa constante de dissociation.
3. La coloration rouge est visible dès que la concentration molaire de l'ion complexe est égale à  $3,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  présentes dans le mélange lorsque la coloration rouge apparaît. (On admet que le volume de la solution de thiocyanate de potassium est suffisamment faible pour être négligeable devant le volume initial ce qui sera ensuite vérifié)

Données: pour le complexe  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ , on donne  $pK_D = 2,1$  ( $K_D$ : constante de dissociation)

### BTS Métiers de l'eau 2003

#### Les ions chlorure dans l'eau

Les réactions de précipitation permettent de récupérer et d'éliminer certains ions métalliques dissous ; elles sont aussi mises en oeuvre dans des dosages volumétriques

#### Influence de la complexation sur la précipitation.

En présence d'ammoniac les ions argent forment le complexe diammineargent I,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ .

1. Ecrire l'équation de la réaction de formation du complexe et donner l'expression de sa constante de formation.
2. Quelle est l'influence de l'addition, sans variation de volume, d'ammoniac gazeux sur la solubilité du chlorure d'argent ? Justifier votre réponse.

### BTS Qualité dans les industries alimentaires et les bio-industries 2003

#### DOSAGE DES SUCRES REDUCTEURS CONTENUS DANS UN MIEL

Les sucres réducteurs de formule  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  ( glucose et fructose essentiellement, dont les formules sont données sur l'annexe 1 ) sont de loin les plus abondants dans le miel.

Ils sont dosés par la méthode de Bertrand

Étape 1 : Les sucres sont oxydés par un excès de liqueur de Fehling. Il y a formation d'un précipité rouge de formule  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Étape 2 : Après avoir recueilli par filtration le précipité  $\text{Cu}_2\text{O}$ , on lui fait subir une oxydation par un excès d'ions fer III, en milieu acide.

Étape 3 : Les ions fer II formés à l'étape précédente sont dosés par une solution d'ions permanganate de concentration  $c$  connue.

Le volume  $V_E$  de solution d'ions permanganate versé à l'équivalence permet de calculer la masse de cuivre  $m_{\text{Cu}}$  contenue dans le précipité formé à l'étape 1.

La table de Bertrand ( en annexe 1 ) fournit ensuite la correspondance entre la masse de sucre réducteur contenue dans l'échantillon initial et la masse de cuivre  $m_{\text{Cu}}$  obtenue à l'étape 1.

Données

Couples intervenant dans les réactions



Constantes  $pK_A$  des réactions de dissociation dans l'eau de l'acide tartrique  $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$  :

$$pK_{A1} = 2,9 \text{ et } pK_{A2} = 4,2$$

Constante  $pK_f$  de la réaction de formation du complexe entre un ion cuivre II et deux ions tartrate :

$$pK_f = -5,1$$

Masse molaire atomique du cuivre :  $63,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1. Étude de l'étape 1

La liqueur de Fehling contient des ions  $\text{Cu}^{2+}$  complexés par les ions tartrate en milieu basique. La formule de ce complexe est  $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2]^{2-}$ .

- 1.1. Écrire l'équation de la réaction de complexation des ions cuivre par les ions tartrate.
- 1.2. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction. Que peut-on en déduire ?
- 1.3. En considérant la valeur des deux  $pK_A$  de l'acide tartrique, indiquer dans quel domaine de  $pH$  les ions tartrate prédominent.
- 1.4. Observer les formules du glucose et du fructose données sur l'annexe 1 et indiquer toutes les fonctions organiques susceptibles de subir une oxydation à l'étape 1.
2. Étude de l'étape 2
  - 2.1. Écrire les 1/2 équations électroniques qui interviennent dans l'étape 2.
  - 2.2. Donner l'équation de la réaction qui se produit à cette étape.
  - 2.3. Écrire la relation entre le nombre de mole de précipité formé à l'étape 1 ( $n_{\text{Cu}_2\text{O}}$ ) et le nombre de moles d'ions fer II qui apparaissent à l'étape 2 ( $n_{\text{Fe}^{2+}}$ ).
3. Étude de l'étape 3
  - 3.1. Écrire les 1/2 équations électroniques qui interviennent dans le dosage réalisé à l'étape 3.
  - 3.2. Donner l'équation de la réaction de dosage.
  - 3.3. Écrire la relation entre le nombre de mole d'ions fer II formé à l'étape 2 ( $n_{\text{Fe}^{2+}}$ ), la concentration  $c$  de la solution d'ions permanganate et le volume équivalent  $V_E$ .
4. Résultat du dosage

L'expérience est conduite en partant d'un mélange contenant

- 20 mL d'une solution de concentration en miel égale à 1,5 g/L
- 40 mL de liqueur de Fehling fraîchement préparée.

La concentration de la solution d'ions permanganate est  $c = 0,020 \text{ mol L}^{-1}$ . Le volume équivalent est  $V_E = 6,0 \text{ mL}$ .

- 4.1. En réutilisant le résultat des questions précédentes, montrer que :  $n_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,05 V_E$ , le volume équivalent étant exprimé en litres.
- 4.2. En déduire la masse  $m_{\text{Cu}}$  de cuivre contenue dans le précipité de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .
- 4.3. Utiliser la table de Bertrand donnée en annexe 1 afin de déterminer la masse des sucres réducteurs contenue dans l'échantillon.
- 4.4. Calculer le pourcentage massique de ce miel en sucres réducteurs et vérifier qu'il est supérieur au minimum de 60% imposé par la réglementation.

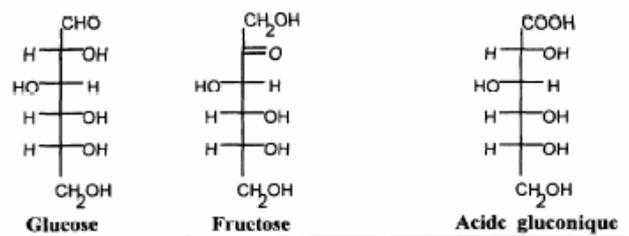


Table de Bertrand

sucre mg	Cuivre mg	sucre mg	Cuivre mg	sucre mg	Cuivre mg
10	20,4	41	79,3	72	133,1
11	22,4	42	81,1	73	134,7
12	24,3	43	82,9	74	136,3
13	26,3	44	84,7	75	137,9
14	28,3	45	86,4	76	139,6
15	30,2	46	88,2	77	141,2
16	32,2	47	90,0	78	142,8
17	34,2	48	91,8	79	144,5
18	36,2	49	93,6	80	146,1
19	38,1	50	95,4	81	147,7
20	40,1	51	97,1	82	149,5
21	42,0	52	98,9	83	150,9
22	43,9	53	100,6	84	152,5
23	45,8	54	102,3	85	154,0
24	47,7	55	104,1	86	155,6
25	49,6	56	105,8	87	157,2
26	51,5	57	107,6	88	158,8
27	53,4	58	109,3	89	160,4
28	55,3	59	111,1	90	162,0
29	57,2	60	112,8	91	163,6
30	59,1	61	114,5	92	165,2
31	60,9	62	116,2	93	166,7
32	62,8	63	117,9	94	168,3
33	64,6	64	119,6	95	169,9
34	66,5	65	121,3	96	171,5
35	68,3	66	123,0	97	173,1
36	70,1	67	124,7	98	174,6
37	72,0	68	126,4	99	176,2
38	73,8	69	128,1	100	177,8
39	75,7	70	129,8		
40	77,5	71	131,4		

**BTS Biotechnologies 2004**

Données

Elément	C	N	O	K	Cr	Ag
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	12	14	16	39	52	108

- $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$
- $\frac{RT}{F} \cdot \ln x = 0,06 \cdot \log x$  à 25°C (Tous les calculs seront effectués pour cette température.)
- $pK_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 11,95$

**1. Oxydo-réduction et complexation**

Soient les deux demi-piles suivantes

- demi-pile 1 : 100 mL d'une solution  $S_1$  de nitrate d'argent de concentration molaire volumique  $C_1 = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans laquelle trempe une électrode d'argent,
- demi-pile 2 : 100 mL d'une solution  $S_2$  de nitrate d'argent de concentration molaire volumique  $C_2 = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans laquelle trempe une électrode d'argent et où l'on a ajouté 260 mg de cyanure de potassium KCN, sans variation du volume total.

1.1. Faire le schéma de la pile.

1.2. Exprimer le potentiel  $E_1$  de la demi-pile 1 et calculer sa valeur.

1.3. L'électrode de la demi-pile 1 constitue le pôle positif de la pile. Justifier cette affirmation.

1.4. En déduire le potentiel  $E_2$  de la demi-pile 2, sachant que la f.é.m. de la pile a une valeur  $E = 1,08 \text{ V}$ .

- 1.5. En déduire la concentration molaire volumique  $[Ag^+]_2$  dans la demi-pile 2. La comparer à la concentration molaire volumique  $C_2$  de la solution  $S_2$  de nitrate d'argent.
- 1.6. Écrire l'équation de dissociation du complexe dicyanoargentate (de formule  $Ag(CN)_2^-$ ) dans la demi-pile 2, en déduire sa constante de dissociation  $K_d$
- 1.7. Pour la demi-pile 2
  - Indiquer ou calculer les concentrations molaires volumiques en ions  $Ag^+$  et  $CN^-$  à l'état initial.
  - Calculer les concentrations molaires volumiques en ions  $Ag^+$ ,  $CN^-$  et  $Ag(CN)_2^-$  à l'équilibre.
- 1.8. En déduire la valeur de la constante de dissociation  $K_d$  du complexe  $Ag(CN)_2^-$ . Quel commentaire vous inspire cette valeur ?

2. Oxydo-réduction et précipitation

On remplace la demi-pile 2 par la demi-pile 3 : un fil d'argent plongeant dans une solution saturée de chromate d'argent  $Ag_2CrO_4$ .

- 2.1. Calculer la solubilité molaire ( $s$ ) du chromate d'argent.
- 2.2. Calculer la concentration molaire volumique  $[Ag^+]_3$  des ions  $Ag^+$  dans la demi-pile 3.
- 2.3. Calculer le potentiel  $E_3$  de la demi-pile 3.
- 2.4. Calculer la f.é.m.  $E'$  de la pile constituée par les demi-piles 1 et 3. On rappelle que le potentiel de la demi-pile 1 n'a pas varié.

## Diagrammes binaires

## BTS chimiste 2000 : épreuve de génie chimique

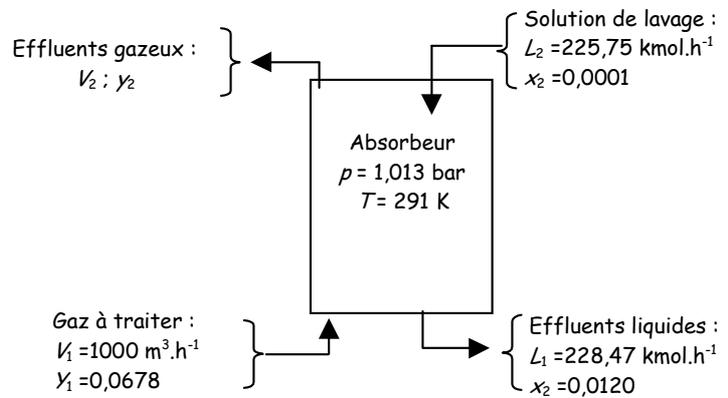
## Absorption

Après la synthèse d'acide cyanhydrique, les gaz issus de la colonne de lavage et du désorbeur sont mélangés et envoyés vers la colonne d'absorption pour que l'acide cyanhydrique soit en partie absorbé par une solution aqueuse qui est le résidu de la colonne de rectification.

L'absorbeur fonctionne à 18 °C et sous pression atmosphérique ( $p = 1,013 \text{ bar}$ ).

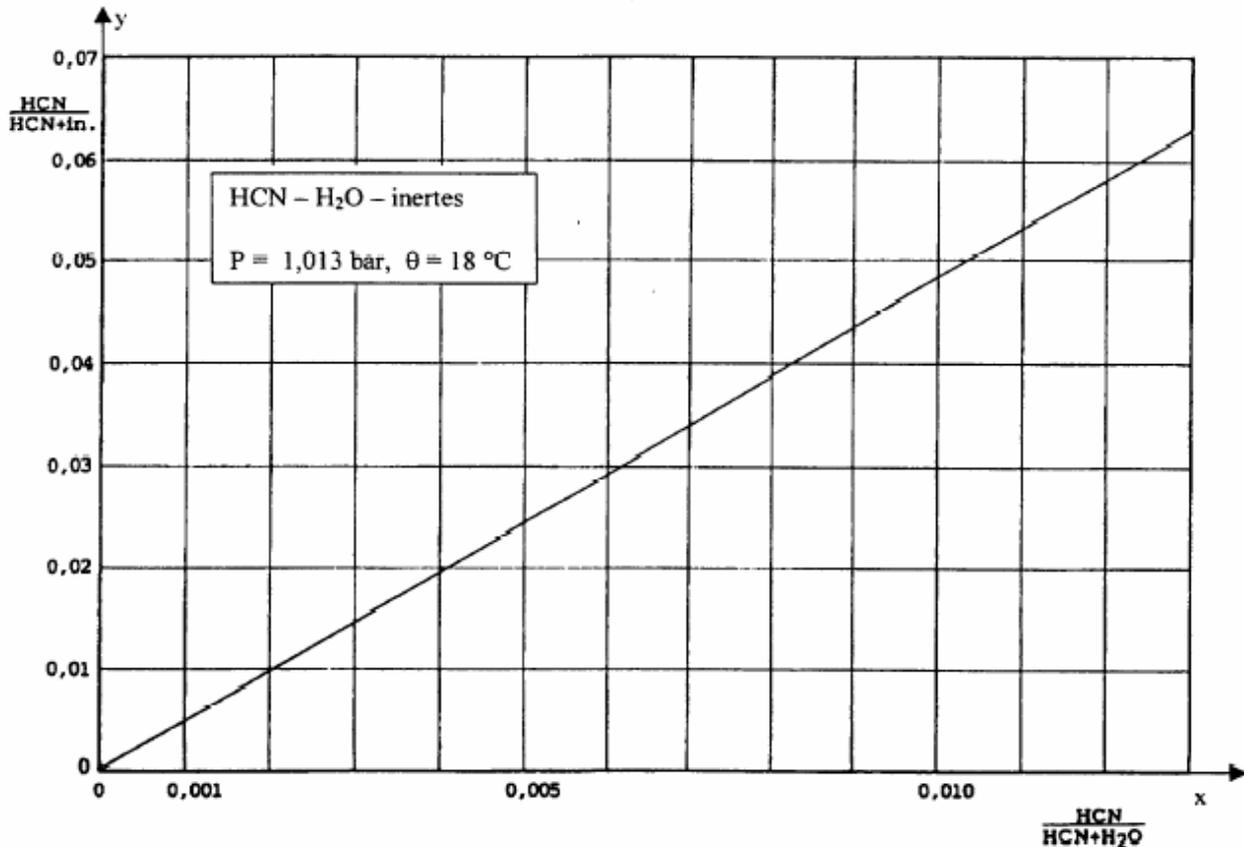
On désire que les effluents gazeux contiennent moins de 0,3 % en mole d'acide cyanhydrique et on souhaite enrichir la solution de lavage de 0,01 % à 1,2 % en mole d'acide cyanhydrique.

Les différents débits entrant et sortant sont donnés dans le schéma ci-contre.



$V_1$  et  $V_2$  : débits gazeux exprimés en mètres cube par heure ;  
 $L_1$  et  $L_2$  : débits des solutions exprimés en kilomoles par heure.  
 $y_1, y_2, x_1, x_2$  : fractions molaires en acide cyanhydrique

- Calculer le débit ( $V_2$ ) des effluents gazeux en  $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  et la fraction molaire ( $y_2$ ) en acide cyanhydrique. On donne le volume molaire dans les conditions du procédé ( $T = 291 \text{ K}$ ,  $p = 1,013 \text{ bar}$ ) :  $V_M = 23,9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
- A partir de la courbe d'équilibre HCN- $\text{H}_2\text{O}$ -Inertes, fournie en annexe, estimer le nombre de plateaux théoriques nécessaire à l'absorption.



**BTS Contrôle Industriel et Régulation Automatique 2002****A propos de l'éthanol**

On fabrique industriellement l'éthanol par hydratation de l'éthylène en présence d'un catalyseur (procédé Shell). On se propose d'étudier ici l'aspect thermodynamique de cette synthèse puis la séparation de l'éthanol du milieu réactionnel par distillation.

*A - Étude thermodynamique*

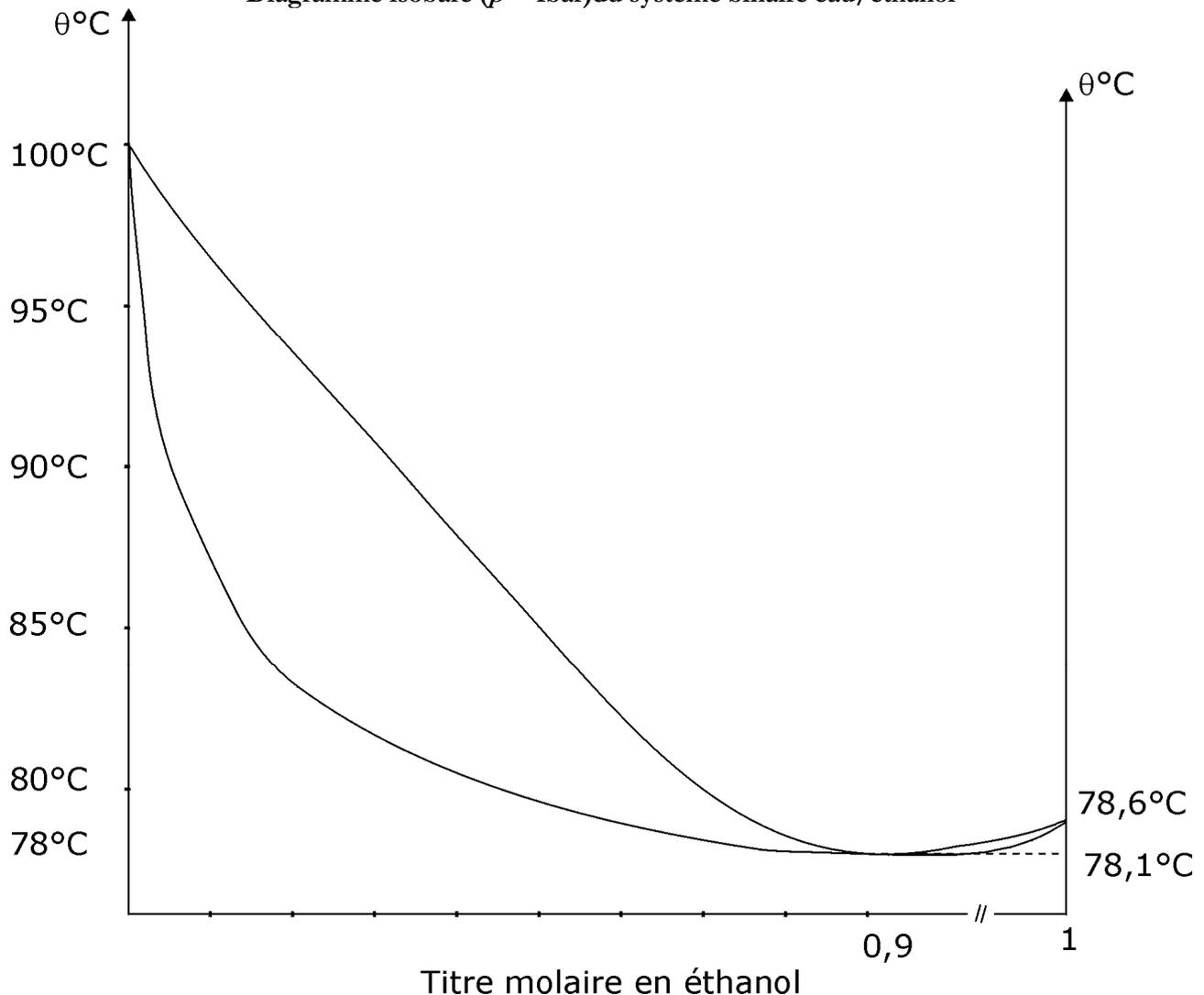
Voir chapitre *Equilibres chimiques* p 8

*B - Séparation de l'éthanol*

Les effluents du réacteur de synthèse sont refroidis et ramenés à la pression normale dans un séparateur où une partie de l'éthanol formé et de l'eau se condensent. L'éthylène est séparé et recyclé tandis que la phase aqueuse est soutirée et introduite dans une colonne à distiller. Utiliser le diagramme isobare ( $p = 1$  bar) du système binaire eau / éthanol, fourni en annexe, pour répondre aux questions suivantes. **Le diagramme sera rendu avec la copie.**

1. Comment appelle-t-on le point du diagramme de coordonnées  $x = 0,9$  et  $\theta = 78,1$  °C ?  
Préciser sur les positions de la courbe d'ébullition et de la courbe de rosée et la nature des phases dans les différentes zones du plan.
2. Le mélange liquide entrant dans la colonne est caractérisé par une fraction molaire  $x = 0,4$  en éthanol : à quelle température ce mélange commence-t-il à bouillir ? Quelle est la composition de la vapeur en équilibre avec le liquide ?

**Diagramme isobare ( $p = 1$  bar) du système binaire eau/éthanol**



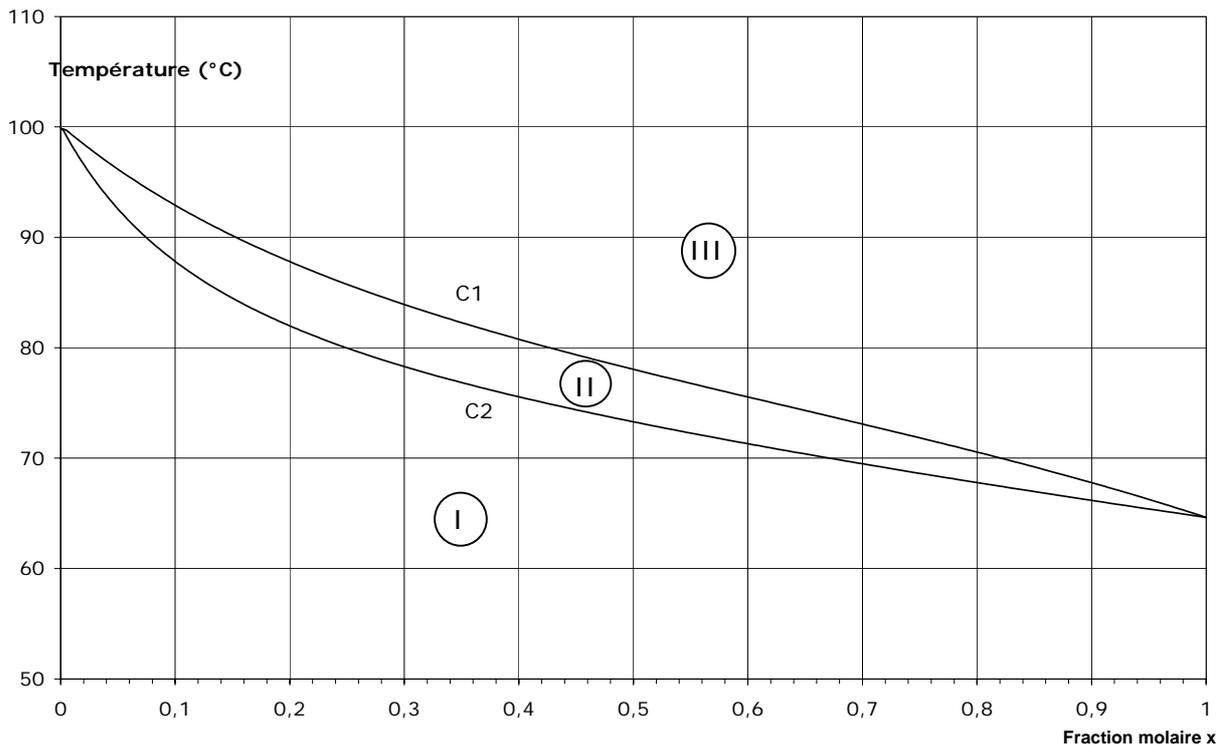
**BTS Cosmétique Esthétique 2004**

Données

Masse molaire en  $\text{g mol}^{-1}$  : $M_C = 12$  ;  $M_H = 1$  ;  $M_O = 16$ .

On donne le diagramme binaire isobare à pression atmosphérique normale ( $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$  ;  $1,013 \text{ bar}$ ) du mélange méthanol - eau :  $\theta = f(x)$ , où  $x$  représente la fraction molaire du méthanol et  $\theta$  la température du mélange en degré Celsius (diagramme en annexe).

1. Comment appelle-t-on les courbes  $C_1$  et  $C_2$  ?  
Quels sont les états physiques des deux corps dans les domaines I, II, et III ?
2. A l'aide du diagramme, donner la température d'ébullition de chaque constituant du mélange.
3. On considère un mélange formé de 160 g de méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) et de 270 g d'eau.
  - 3.1. Calculer la fraction molaire du méthanol (on calculera au préalable les masses molaires du méthanol et de l'eau).
  - 3.2. A pression atmosphérique constante, on chauffe ce mélange. Dans les deux cas, on suppose la fraction molaire  $x$  constante. **On indiquera clairement les tracés et les points correspondants sur le diagramme à rendre avec la copie.**  
A quelle température apparaissent les premières vapeurs ?  
A quelle température disparaît la dernière goutte de liquide ?
  - 3.3. Quelle est la composition (valeur de  $x$  fraction molaire du méthanol) de la phase liquide et de la phase gazeuse de ce mélange, à la température de  $90^\circ\text{C}$  ?  
**On indiquera clairement les points correspondants sur le diagramme.**



## Cinétique

### BTS Biotechnologies 2001

Dans un récipient indilatable vide d'air, on introduit du pentoxyde de diazote  $N_2O_5$  gazeux. Celui-ci se décompose spontanément à  $45^\circ C$  suivant la réaction



On suit l'évolution de la réaction en déterminant la concentration de  $N_2O_5$  en fonction du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant

t en min	0	20	40	60	80	100
$[N_2O_5]$ en mol $\cdot L^{-1}$	$12,4 \times 10^{-3}$	$6,8 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$0,6 \times 10^{-3}$

- Montrer graphiquement que cette réaction de décomposition est d'ordre 1 par rapport à la concentration en  $N_2O_5$ .
- Calculer la constante de vitesse de la réaction.
- Définir et calculer le temps de demi-réaction.
- L'énergie d'activation de la réaction est égale à  $102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 
  - Quelle est la valeur de la constante de vitesse à  $65^\circ C$  ?
  - Comparer les constantes de vitesse et les vitesses initiales, pour des concentrations initiales en réactif identiques, lorsque la température passe de  $45^\circ C$  à  $65^\circ C$ .

Données :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

### BTS Peinture encres et adhésifs 2003

Données

$$E^\circ (H_2O_2 / H_2O) = 1,77 \text{ V}$$

$$E^\circ (O_2 / H_2O_2) = 0,68 \text{ V}$$

$$E^\circ (MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1,51 \text{ V}$$

Pression atmosphérique normale :  $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'eau oxygénée ou peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  est employée en solution aqueuse comme antiseptique.

- Donner en la justifiant la formule de Lewis du peroxyde d'hydrogène. En déduire le nombre d'oxydation de l'oxygène dans cette molécule.
- Les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène peuvent se décomposer à  $25^\circ C$ .
  - Exprimer les potentiels de Nernst à  $25^\circ C$  des deux couples rédox du peroxyde d'hydrogène en fonction des concentrations et pressions partielles des différentes espèces.
  - Écrire la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène. Préciser son nom.
  - Écrire l'expression littérale de la constante d'équilibre de cette réaction.
  - Calculer sa valeur numérique à  $25^\circ C$  et conclure.
- On étudie la cinétique de la décomposition du peroxyde d'hydrogène à  $25^\circ C$  en prélevant à toutes les cinq minutes un volume  $V_0$  de la solution d'eau oxygénée. Ce prélèvement est ensuite rapidement dosé en milieu acide par une solution de permanganate de potassium de concentration  $C_{ox}$  (on précise que cette réaction est beaucoup plus rapide que celle étudiée). On obtient les résultats expérimentaux suivants où  $V_{ox}$  est le volume équivalent de solution de permanganate de potassium

t en minutes	0	5	10	20	30	40
$V_{ox}$ en mL	40	32	26	17	11	7

- Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.
- Écrire l'expression littérale de la loi de vitesse de la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène en supposant que cette réaction est d'ordre un.
- En intégrant l'équation différentielle obtenue à la question précédente, exprimer la concentration en peroxyde d'hydrogène  $[H_2O_2]$  à l'instant  $t$  en fonction de la concentration initiale  $[H_2O_2]_0$  et de la constante de vitesse de la réaction.
- Montrer que la concentration en peroxyde d'hydrogène à l'instant  $t$  peut s'écrire sous la forme  $[H_2O_2] = k \cdot V_{ox}$  où  $k$  est une constante que l'on déterminera.
- Vérifier, à partir des résultats expérimentaux, que la réaction est d'ordre un et calculer sa constante de vitesse à  $25^\circ C$ .

- 3.6. Pourquoi dit-on que le peroxyde d'hydrogène est métastable ?
4. Une solution de peroxyde d'hydrogène est dite à  $x$  volumes si un litre de solution libère par décomposition totale  $x$  litres de dioxygène à  $0^\circ\text{C}$  et sous la pression atmosphérique normale (C.N.T.P.). Quelle est la concentration molaire en peroxyde d'hydrogène d'une solution à 110 volumes ?

### BTS Equipement Technique Energie 2000

L'eau oxygénée, de formule  $\text{H}_2\text{O}_2$ , est surtout connue pour ses propriétés antiseptiques. Cependant, elle est employée dans d'autres domaines tels que l'industrie textile, papetière, etc. ...

Elle se décompose très lentement en eau et en dioxygène et cette réaction de dismutation peut être accélérée par une solution de chlorure de fer III.

- Donner le nombre de protons, de neutrons, de nucléons et d'électrons d'un atome d'oxygène O.  
Donner les formules des molécules de dioxygène et d'eau et les représenter.
- Écrire l'équation-bilan de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée en eau et dioxygène.
- On dispose d'une solution d'eau oxygénée de volume 100 mL et de concentration  $6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .  
A l'instant initial  $t = 0$ , on ajoute 20 mL d'une solution de chlorure de fer III. On dose ensuite régulièrement la quantité d'eau oxygénée restante et on obtient les résultats suivants

$t$ en minutes	5	10	15	20
quantité de $\text{H}_2\text{O}_2$ restant en moles	$4,6 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$2,3 \times 10^{-4}$

- Calculer la masse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à l'instant initial.
- Calculer la quantité de matière de dioxygène formé à  $t = 10$  minutes, puis à  $t = 15$  minutes.
- Calculer la vitesse moyenne de formation du dioxygène (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) entre les dates  $t = 10$  minutes et  $t = 15$  minutes.
- Comment appelle-t-on le rôle joué par la solution de chlorure de fer III ?

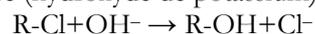
#### Données

Numéros atomiques:	H : 1,0	O : 8
Nombre de masse		O : 16,0
Masses molaires atomiques (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ):	H : 1,0	O : 16,0

### BTS Biochimiste 2001 :

On étudie la réaction d'hydrolyse, en milieu basique, du 2-chloro-2-méthyl propane (ou chlorure de tertio-butyle) :  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Cl}$ , que l'on pourra noter R-Cl.

Les ions  $\text{OH}^-$  sont fournis par de la potasse (hydroxyde de potassium) de formule  $\text{K}^+ + \text{OH}^-$ .



La solution initiale contient  $0,0510 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de 2-chloro-2-méthyl propane et  $0,0510 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de potasse  $\text{K}^+ + \text{OH}^-$ .

On détermine la concentration molaire  $x$  en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , de R-Cl restant à différents instants  $t$ .

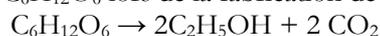
$t$ (heures)	0	0,5	1	2	4	6	8
$x$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0,0510	0,0474	0,0441	0,0381	0,0284	0,0213	0,0158

- Vérifier (graphiquement ou par le calcul, au choix) que la réaction est du premier ordre. On démontrera la relation utilisée.
- Montrer que la constante de vitesse  $k$  vaut  $0,146 \text{ h}^{-1}$ .
- Calculer le temps de demi-réaction. On démontrera la relation utilisée.
- Combien s'est-il formé de ROH à l'instant  $t = 7$  heures ?

### BTS Industries Céréalières 2002

#### La fermentation

La réaction de fermentation du glucose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  lors de la fabrication de la bière est la suivante :



- Écrire la formule semi-développée de l'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

2. Au cours de la fermentation, on dose à différentes dates la concentration  $C$  en glucose restant. On obtient le tableau suivant

Temps (jour)	1	2	3	4	5	6	7
$C$ (mol $\cdot$ L <sup>-1</sup> )	0,811	0,742	0,683	0,621	0,572	0,519	0,475

- 2.1. Montrer que la réaction de dosage est d'ordre 1 par rapport au glucose (graphiquement).
- 2.2. Calculer la constante  $k$  de vitesse et préciser son unité.
- 2.3. Calculer la concentration initiale en glucose

### BTS Analyses biologiques 2004

#### Etude cinétique d'une réaction

On considère la réaction entre un ester et les ions hydroxyde, qui conduit à la formation d'alcool et d'un ion carboxylate.

1. Étude de la réaction

L'équation générale de la réaction est



- 1.1. De quelle réaction s'agit-il ?
- 1.2. Est-elle totale/limitée ?
- 1.3. Est-elle lente/rapide ?
- 1.4. Écrire l'équation de la réaction entre l'éthanoate d'éthyle et l'hydroxyde de sodium. Nommer les produits de la réaction.
- 1.5. Donner le mécanisme de la réaction.
- 1.6. Citer une application industrielle de saponification.

2. Cinétique de la réaction

- 2.1. Exprimer la vitesse de disparition de l'ester en fonction des concentrations des réactifs.

On note

$k$  : la constante de vitesse.

$a$  : l'ordre partiel par rapport à l'ester.

$b$  : l'ordre partiel par rapport à l'ion hydroxyde.

- 2.2. Afin de déterminer  $a$ , ordre de la réaction par rapport à l'ester, on fixe le  $pH$  de la solution en utilisant des ions polyphosphates. Le  $pH$  reste constant pendant l'étude cinétique.

2.2.1. Que peut-on dire de la concentration en  $\text{HO}^-$  au cours du temps ?

2.2.2. Réécrire l'expression de la vitesse de disparition de l'ester en notant  $k'$  la constante apparente.

- 2.3. On obtient les résultats expérimentaux ci-dessous, à  $pH$  constant et à 20 °C.

$T$ en h	0	2	5	10	20	30	40
$\text{Ln}[\text{ester}]$ en mmol $\cdot$ L <sup>-1</sup>	10,0	8,70	7,10	5,00	2,50	1,25	0,600

- 2.3.1. Vérifier que  $\text{Ln}[\text{ester}]$  est une fonction affine du temps. Que peut-on en déduire quant à l'ordre partiel par rapport à l'ester ?
- 2.3.2. Déterminer graphiquement  $k'$ .
- 2.3.3. Définir le temps de demi-réaction.
- 2.3.4. Déterminer sa valeur.
- 2.3.5. Comment varie le temps de demi-réaction si on refait l'expérience à 60 °C ?

## Energie nucléaire et radioactivité

### BTS Biochimiste 2001

On mesure le débit sanguin cérébral d'un patient en lui injectant de l'eau marquée à l'oxygène  $^{15}_8\text{O}$ . L'oxygène 15 ayant une période radioactive  $T = 2$  min, on peut répéter les injections d'eau toutes les 20 minutes. L'oxygène 15 est un émetteur de positons. Leur parcours dans les tissus biologiques est de l'ordre du millimètre : ils s'annihilent dès qu'ils rencontrent un électron en donnant deux photons gamma éjectés dans des sens opposés, à  $180^\circ$  l'un de l'autre. Une gamma-caméra spécifique enregistre le passage de ces paires de photons et reconstitue l'image du cerveau.

1. Indiquer à quel type de radioactivité ( $\beta^-$ ,  $\beta^+$ ,  $\alpha$ ) correspond l'émission d'un positon par un noyau d'oxygène 15. Ecrire l'équation nucléaire correspondante en rappelant les lois de conservation utilisées et en précisant le nom de tous les corps produits.
2. Calculer la constante radioactive  $\lambda$  de l'oxygène 15 en  $\text{min}^{-1}$ , puis en  $\text{s}^{-1}$  (unité SI). L'activité initiale  $A_0$  d'une injection est égale à  $3,7 \times 10^7$  Bq. Exprimer son activité  $A(t)$  au bout d'un temps  $t$  exprimé en minutes. En déduire la valeur du rapport  $A(20)/A_0$ . Justifier que l'on puisse faire une nouvelle injection au bout du temps  $t = 20$  min.
3. En admettant que le volume  $V$  d'une injection d'activité initiale  $A_0 = 3,7 \times 10^7$  Bq est égal à  $5 \text{ cm}^3$ , calculer le nombre  $N_0$  de noyaux radioactifs qu'elle contient initialement. En déduire, dans ce cas, la proportion de molécules d'eau marquées dans l'injection.

Données

- Éléments de la classification :  ${}_5\text{B}$  ;  ${}_6\text{C}$  ;  ${}_7\text{N}$  ;  ${}_8\text{O}$  ;  ${}_9\text{F}$  ;  ${}_{10}\text{Ne}$  ;
- $\rho(\text{eau}) = 1000 \text{ kg m}^{-3}$  ;
- Masse molaire de l'eau  $\text{H}_2\text{O} = 18 \text{ g mol}^{-1}$  ;
- Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ;
- On rappelle les relations  $\lambda = \frac{\ln(2)}{T}$  et  $N = \frac{A}{\lambda}$

### BTS Géologie appliquée 2003

#### Datation d'un échantillon de bois

Le bois contient différents isotopes du carbone. Tant que le bois est vivant, la teneur en carbone 14 est constante. Un fois mort, cette teneur diminue. La méthode de datation d'un bois mort consiste à comparer sa teneur en carbone 14 à celle d'un bois vivant.

1. On rappelle que la loi de décroissance radioactive s'exprime par la relation  $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$  où  $N_0$  et  $N(t)$  représentent le nombre de particules radioactives respectivement aux instants  $t = 0$  et  $t$ .  
L'activité  $A$  d'une substance radioactive correspond au nombre de désintégrations par seconde et se traduit

$$\text{par la relation } A(t) = -\frac{dN(t)}{dt}$$

La période radioactive du carbone 14 est  $T = 5590$  ans.

- 1.1. Comment appelle-t-on  $\lambda$  ?
- 1.2. Etablir la relation qui donne  $A(t)$  en fonction de  $N(t)$  et de  $\lambda$
- 1.3. Montrer que l'activité  $A(t)$  peut s'écrire :  $A(t) = A_0 e^{-\lambda t}$ . On précisera l'expression de  $A_0$ .
- 1.4. Rappeler la définition de la période radioactive  $T$ .

Montrer que  $t$  et  $T$  sont liés par la relation :  $\lambda = \frac{\ln 2}{T}$  ( $\ln$  représente le logarithme népérien).

2. La formation à haute altitude de l'isotope radioactif  ${}^{14}_6\text{C}$  du carbone est provoquée par le choc entre un neutron  ${}_0^1\text{n}$  et l'isotope  ${}^{14}_7\text{N}$  de l'azote.
  - 2.1. Qu'appelle-t-on isotopes d'un élément ? Les nucléides  ${}^{14}_7\text{N}$  et  ${}^{14}_6\text{C}$  sont-ils isotopes ?
  - 2.2. Ecrire l'équation de la réaction nucléaire décrite précédemment qui permet la formation de l'isotope  ${}^{14}_6\text{C}$ .  
Nommer la particule formée au cours de cette réaction.
  - 2.3. Le nucléide  ${}^{14}_6\text{C}$  est un émetteur  $\beta^-$ . Ecrire l'équation de sa désintégration.

- 2.4. Au cours de l'analyse d'un échantillon de bois mort, on compte 310 désintégrations par minute alors que pour un échantillon identique de bois vivant on en compte 1350 sur la même durée. Quel est l'âge du bois mort ?
- 2.5. Cette méthode de datation au carbone 14 permettrait-elle de dater un échantillon âgé de 150 000 ans

### BTS Chimiste 2002

La France a produit, en 1999, 486,3 TWh (1 TWh =  $1 \times 10^{12}$  Wh) d'électricité dont 375 TWh d'origine nucléaire (origine : CEA) et se classe ainsi au second rang mondial des producteurs d'électricité d'origine nucléaire.

Données

- 1 u (unité de masse atomique) =  $1,6606 \times 10^{-27}$  kg
- $c = 2,9979 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>
- $N_A = 6,022 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>
- $e = 1,602 \times 10^{-19}$  C

Masses de quelques particules		
proton	neutron	électron
$m_p = 1,6726 \times 10^{-27}$ kg	$m_n = 1,6749 \times 10^{-27}$ kg	$m_e = 9,1093 \times 10^{-31}$ kg

Masses atomiques de quelques isotopes			
${}_{92}^{235}\text{U}$	${}_{58}^{146}\text{Ce}$	${}_{34}^{85}\text{Se}$	${}_{1}^2\text{H}$ (deutérium)
235,044 u	145,910 u	84,922 u	2,0141 u

#### 1. Les réacteurs nucléaires.

La France compte aujourd'hui 58 réacteurs nucléaires à eau sous pression (REP). La production d'énergie dans ces réacteurs repose sur la fission de l'uranium 235. En effet, lorsqu'un neutron heurte un noyau d'uranium  ${}_{92}^{235}\text{U}$ , une des fissions possibles conduit à la formation d'un noyau de cérium  ${}_{58}^{146}\text{Ce}$ , d'un noyau de sélénium  ${}_{34}^{85}\text{Se}$ , ainsi qu'à un nombre  $a$  de neutrons.

- 1.1. Écrire l'équation complète de cette réaction nucléaire ; en déduire la valeur de  $a$ . Justifier en exprimant les lois appliquées.
- 1.2. Calculer la variation de masse  $\Delta m$  qui accompagne la fission d'un noyau d'uranium 235.
- 1.3. Calculer, en joule et en MeV, l'énergie  $\Delta E$  libérée par cette réaction.
- 1.4. Les centrales nucléaires françaises utilisant de l'uranium 235 fournissent au maximum une puissance électrique  $P = 1455$  MW.

La combustion d'un kilogramme de pétrole libère une énergie  $E = 45 \times 10^6$  J sous forme de chaleur. Le rendement de la transformation d'énergie thermique en énergie électrique est de 34,2 %. En déduire la masse de pétrole qui serait nécessaire pour produire pendant un an la même énergie électrique que les centrales nucléaires françaises.

#### 2. Étude des déchets et radioprotection

La fission de l'uranium 235 produit, entre autres nucléides, le césium 137, émetteur radioactif  $\gamma$ .

- 2.1. Un employé de la centrale reste accidentellement durant une heure à proximité de la source de 1,0 g de césium 137. Durant cette exposition, il absorbe, uniformément sur l'ensemble du corps, 5% des rayons  $\gamma$  d'énergie 0,66 MeV émis par cette source.

On suppose que l'activité de cette source est égale à  $3,0 \times 10^{12}$  Bq.

Sachant que l'employé a une masse de 70 kg, calculer la dose absorbée en gray (ou J kg<sup>-1</sup>).

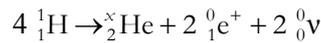
- 2.2. La notion de dose n'est pas suffisante pour expliquer les relations " doses-effets ". C'est pourquoi on lui assortit un paramètre " qualité " du rayonnement traduisant la nature du rayonnement incident. Ainsi le produit de ce coefficient appelé EBR par la dose absorbée traduit une " dose équivalente " exprimée en sievert (Sv) ; la dose maximale annuelle autorisée est de 50 mSv.

Calculer la dose absorbée reçue par l'employé de la centrale victime de l'accident sachant que l'EBR vaut dans ces conditions 0,06. Commenter ce résultat.

### BTS Contrôle Industriel et Régulation Automatique 2000

Dans le soleil et les étoiles, la température et la pression sont assez élevées pour permettre l'existence de réactions de fusion. Le combustible fondamental est constitué de protons, ou noyaux d'hydrogène  ${}_{1}^1\text{H}$ .

Le bilan des réactions nucléaires dans le soleil peut s'écrire :



où 4 noyaux d'hydrogène on fusionné après un cycle complexe, qui n'est pas étudié ici. Le produit principal est l'hélium, il est accompagné de 2 particules notées  ${}^0_1\text{e}^+$  et de deux neutrinos  ${}^0_0\nu$  dont le rôle ne sera pas non plus étudié.

1. Quel est la désignation, en radioactivité, des particules notées  ${}^0_1\text{e}^+$  ?
2. En précisant les lois appliquées, déterminer la grandeur notée  $x$ .
3. Déterminer, en MeV, l'énergie disponible par noyau d'hélium formé.
4. En déduire l'énergie disponible, en kJ par mole d'hélium formé, puis en kWh.

Données :

- unité de masse atomique  $1\text{u} = 931,5 \text{ MeV}/c^2$  ;
- masse des particules :  $\text{e}^+ : m_e = 5,486 \times 10^{-4} \text{ u}$  ;  $\nu : m_\nu = 0$  ;
- masse des noyaux correspondant aux nucléides :  $m_{{}^1_1\text{H}} = 1,007\,276 \text{ u}$  ;  
 $m_{{}^4_2\text{He}} = 4,001\,502 \text{ u}$  ;
- $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

### BTS Biochimiste 2003

Le  ${}^{32}_{15}\text{P}$  est un isotope radioactif du phosphore, émetteur  $\beta^-$ , de période  $T = 14$  jours.

Il est utilisé dans le traitement de certaines pathologies du sang ; la dose thérapeutique est de  $4,0 \times 10^6$  Bq par kilogramme de masse corporelle, à 10 % près.

1. Ecrire l'équation de la désintégration du  ${}^{32}_{15}\text{P}$  en précisant les règles utilisées.
2. Montrer que sa constante radioactive  $\lambda$  vaut  $4,95 \times 10^{-2} \text{ j}^{-1}$ . L'exprimer en  $\text{s}^{-1}$
3. Quelle doit être l'activité d'une gélule renfermant cet isotope, destinée à traiter un patient de 90 kg ? En déduire le nombre d'atomes de  ${}^{32}_{15}\text{P}$  contenus dans cette gélule, puis la masse correspondante.
4. On a préparé à un jour donné  $J_0$  une capsule d'activité  $\mathcal{A}_0 = 4,0 \times 10^8$  Bq qui par suite d'un contretemps n'a pas été utilisée. Calculer son activité  $A$  au bout de 10 jours ( $J_{10}$ ). Peut-elle encore être utilisée à  $J_{10}$  pour traiter une patiente de 58 kg ?

Données :

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Extrait de la classification périodique :  ${}_{13}\text{Al}$   ${}_{14}\text{Si}$   ${}_{15}\text{P}$   ${}_{16}\text{S}$   ${}_{17}\text{Cl}$   ${}_{18}\text{Ar}$ .

### BTS Biotechnologies 2004

L'isotope  ${}^{87}_{37}\text{Rb}$  se désintègre spontanément en  ${}^{87}_{38}\text{Sr}$

1. Écrire l'équation-bilan correspondante en indiquant les lois de conservation utilisées. Préciser le type de radioactivité.
2. Soient  $T$ , la période radioactive du  ${}^{87}_{37}\text{Rb}$  et  $\lambda$ , sa constante radioactive.
  - 2.1. Définir la période  $T$ .
  - 2.2. Exprimer  $T$  en fonction de  $\lambda$ .
  - 2.3. On considère un échantillon contenant un nombre  $N_0$  d'atomes de  ${}^{87}_{37}\text{Rb}$  à l'instant  $t_0 = 0$ .
    - 2.3.1. Exprimer le nombre d'atomes  $N_{\text{Rb}}(t)$  de  ${}^{87}_{37}\text{Rb}$  restant à la date  $t$  en fonction de  $t$ ,  $N_0$  et  $\lambda$ .
    - 2.3.2. En déduire le nombre d'atomes  $N_{\text{Sr}}(t)$  de  ${}^{87}_{38}\text{Sr}$  formés à la date  $t$  en fonction de  $t$ ,  $N_0$  et  $\lambda$ .
    - 2.3.3. Exprimer alors le rapport  $r = \frac{N_{\text{Sr}}(t)}{N_{\text{Rb}}(t)}$

3. Dans une météorite, on a dosé ce rapport  $r$ , sa valeur est 0,0620. Sachant que la période  $T$  de  $^{87}_{37}\text{Rb}$  est égale à 48,9 milliards d'années, calculer l'âge de la météorite.

### BTS Biotechnologie 2003

Données :

constante de Planck  $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Célérité de la lumière  $c = 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

masse des noyaux en unité de masse atomique

$m(^{212}_{83}\text{Bi}) = 211,991271 \text{ u}$

$m(^{208}_{81}\text{Tl}) = 207,982006 \text{ u}$

$m(^4_2\text{He}) = 4,002603 \text{ u}$

$1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$

$1 \text{ u} = 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$

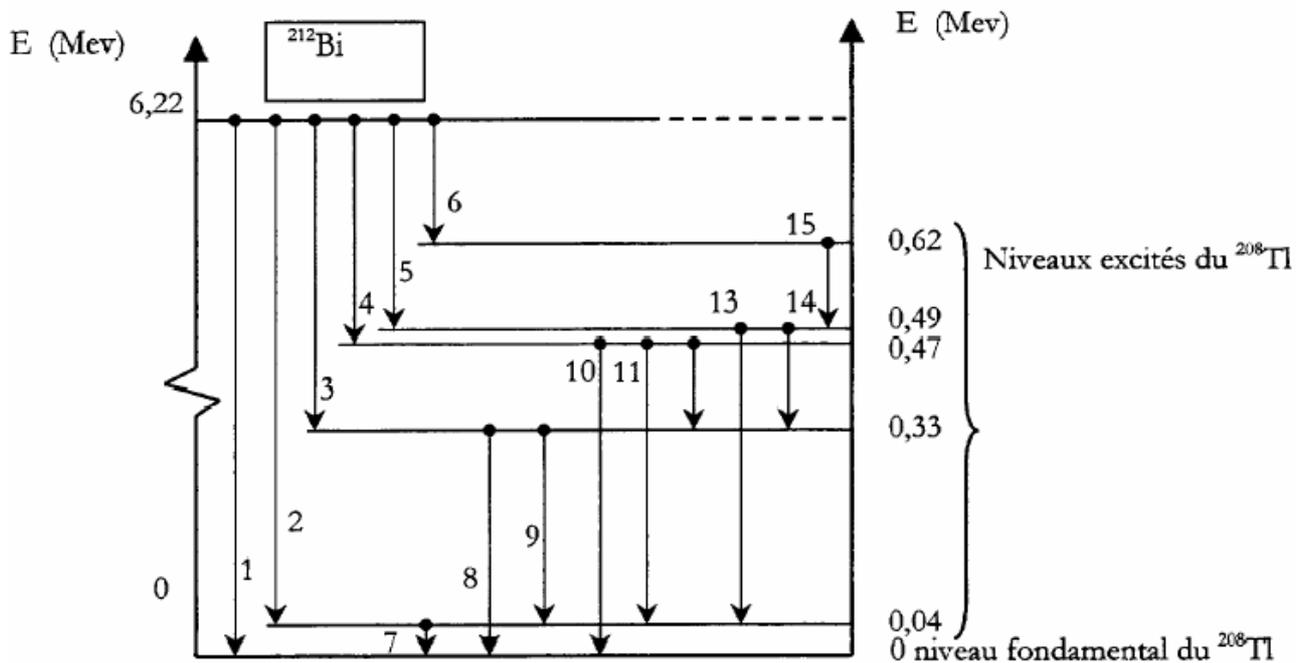
La désintégration du bismuth  $^{212}_{83}\text{Bi}$  à partir de son niveau fondamental conduit à un noyau de thalium  $^{208}_{81}\text{Tl}$  à son niveau fondamental ou à un niveau excité.

- Étude de la désintégration du bismuth
  - Écrire la réaction de désintégration radioactive. Préciser les lois de conservation utilisées.
  - Quel est le type de radioactivité ? Quelle est la nature de la particule émise ?
  - Quel est le mode de désexcitation du noyau fils ? Quelle est sa nature ?
- Aspect énergétique de la désintégration
 

Calculer, en MeV, l'énergie libérée par la désintégration d'un noyau de bismuth.

Le diagramme énergétique du bismuth est représenté ci-dessous

  - À quoi correspondent les flèches 1 à 6 d'une part, les flèches 7 à 15 d'autre part ?  
Calculer la longueur d'onde dans le vide associée à la transition 8.
  - Calculer l'énergie cinétique de la particule émise lors de la transition
- Quelle hypothèse doit-on faire pour conduire ce calcul ?



# Chimie organique

## Fonctions

### BTS Métiers de l'eau 2003

#### L'acide benzoïque

L'acide benzoïque de formule  $C_6H_5COOH$  est utilisé comme agent conservateur (E 210) dans l'industrie alimentaire.

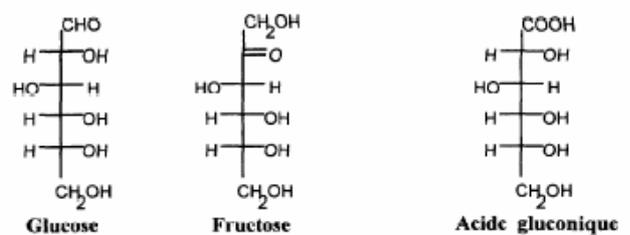
- Représenter une formule de Lewis de l'acide benzoïque.
- Synthèse du benzoate d'éthyle.
  - Ecrire l'équation de la réaction de synthèse du benzoate d'éthyle à partir de l'acide benzoïque et de l'éthanol.
  - Comment appelle-t-on cette réaction ? Quelles en sont les caractéristiques ?
- On effectue la monochloration du benzoate d'éthyle en présence de chlorure d'aluminium,  $AlCl_3$ .
  - Écrire les formules développées des produits formés possibles.
  - En réalité le groupe  $-COOC_2H_5$  oriente la substitution ultérieure en position méta. Écrire l'équation de la réaction de monosubstitution.
  - Quel est la nature de cette substitution ?
  - Quel est le rôle du chlorure d'aluminium ?

### BTS Qualité dans les industries alimentaires et les bio-industries 2003

#### ACIDITE D'UN MIEL

Plusieurs acides entrent dans la composition d'un miel. Le plus important est l'acide gluconique. Il provient de la transformation du glucose sous l'action d'une bactérie nommée gluconobacter. Les formules du glucose et de l'acide gluconique sont données sur l'annexe 1.

- Recopier les formules du glucose et de l'acide gluconique en indiquant le nom de chaque fonction organique.  
S'il y a présence de fonctions alcool, préciser leur classe.
  - En comparant la structure de ces deux molécules, indiquer quel type de réaction est effectué lors de la transformation du glucose en acide gluconique.



### BTS Hygiène Propreté Environnement 2004

#### FORMATION D'UN COMPOSE CHLORE

- Soit un alcène A de masse molaire  $M_A = 42 \text{ g mol}^{-1}$ .
  - Établir la formule brute du composé A.
  - En déduire sa formule semi-développée et son nom.
- On fait réagir du chlorure d'hydrogène sur l'alcène A. Il se forme deux composés dont l'un est majoritaire.
  - Écrire l'équation-bilan correspondant à la formation de l'espèce majoritaire, notée B.
  - Donner le nom du composé B.
  - Quelle est la masse du composé B que l'on pourrait obtenir en faisant réagir 12,6 kg de composé A (en supposant qu'il est le seul à se former) ?

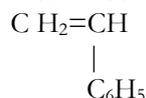
Données

Masses molaires atomiques :  $M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$ .

## Polymères

### BTS Enveloppe du bâtiment 2003

Le polystyrène obtenu par polyaddition du styrène est un isolant phonique et thermique très utilisé.



styrène

1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de polymérisation de  $n$  moles de styrène.
2. Le type de polystyrène étudié a une masse molaire moyenne égale à  $208 \text{ kg mol}^{-1}$ . Quel est le nombre moyen  $n$  de motifs dans une macromolécule de ce polymère ?
3. Pour initier cette polymérisation, on utilise du peroxyde de benzoyle de masse molaire égale à  $242 \text{ g mol}^{-1}$ . Il faut 1 mole de peroxyde de benzoyle pour obtenir 1 mole de polystyrène. Calculer la masse d'initiateur nécessaire à l'obtention de 1,04 tonne de ce type de polymère.

On donne les masses molaires atomiques

- de l'élément hydrogène :  $M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$ .
- de l'élément carbone :  $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$

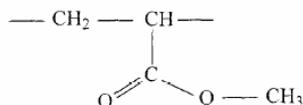
### BTS Productique textile 2003

#### Les fibres acryliques

1. Une fibre textile acrylique est un polymère constitué des éléments C, H, N.
  - 1.1. Le monomère est le propènitrile (ou cyanoéthène ou acrylonitrile). Sa formule brute est  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ .
    - 1.1.1. Calculer sa masse molaire.
 

*Données*

 Masses molaires atomiques en  $\text{g mol}^{-1}$   
 $M(\text{H}) = 1,0$     $M(\text{C}) = 12,0$     $M(\text{N}) = 14,0$
    - 1.1.2. Écrire sa formule semi-développée
  - 1.2. Ce monomère dérive d'un alcène et possède une fonction nitrile.
    - 1.2.1. Qu'est-ce qu'un alcène ? Donner la formule brute générale d'un alcène.
    - 1.2.2. Quel groupe caractérise la fonction nitrile ?
  - 1.3. Ce monomère peut être obtenu par addition d'acide cyanhydrique (HCN) sur l'éthyne (acétylène). Écrire l'équation-bilan de la réaction chimique.
  - 1.4. Le polymère est appelé polyacrylonitrile. En représenter le motif.
  - 1.5. L'indice de polymérisation de ce polymère a pour valeur 3000. Calculer sa masse molaire moyenne.
2. Une fibre polyacrylate a pour motif



- 2.1. Quelle est la formule développée du monomère ?
- 2.2. Quelle fonction chimique possède-t-il ?
- 2.3. Donner les formules et les noms de l'acide et de l'alcool qui permettent de synthétiser ce monomère.
- 2.4. Comment nomme-t-on ce monomère, sachant que l'acide qui permet de le synthétiser est appelé usuellement acide acrylique ?

### BTS Plasturgie 2003

#### Polypropylène

1. Donner la formule semi-développée du propène (ou propylène), puis celle du motif du polypropylène.
2. La masse molaire moyenne en nombre correspondant à une macromolécule de ce polymère a une valeur voisine de  $170 \text{ kg mol}^{-1}$ .  
Quelle est la valeur de la masse molaire correspondant au motif de cette macromolécule ? Estimer, pour cette macromolécule, la valeur du degré de polymérisation moyen en nombre ?  
Masses molaires atomiques en  $\text{g mol}^{-1}$  :  $M(\text{H}) = 1$     $M(\text{C}) = 12$

3. Des expressions « polymérisation par addition » et « polymérisation par condensation », laquelle convient à la synthèse du polypropylène ? Justifier votre réponse.
4. Le tableau ci-dessous indique la composition d'un échantillon de polypropylène.

masse molaire en $\text{kg mol}^{-1}$	50	100	150	200	250
fraction molaire	0,05	0,15	0,30	0,30	0,20

Déterminer la valeur de la masse molaire moyenne en nombre de cet échantillon ?

5. La masse molaire moyenne en poids de cet échantillon a pour valeur  $190 \text{ kg mol}^{-1}$ . Calculer l'indice de polydispersité de cet échantillon, commenter la valeur obtenue.
6. Déterminer le degré moyen de polymérisation en poids.

### BTS Industrie des Matériaux Souples 2003

Dans la CEE, en 1994, les survêtements de sport étaient pour 44% en coton, pour 25% en polyester, pour 18% en acrylique et pour 10% en polyamide.

1. Le coton est constitué de cellulose, qui est un polymère naturel dans lequel le motif  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  se répète  $n$  fois.
- 1.1. Comment nomme-t-on le nombre  $n$  ?
  - 1.2. Calculer la masse molaire du motif.
  - 1.3. Calculer la valeur de  $n$  si la masse molaire moyenne du polymère est de  $40,5 \text{ kg mol}^{-1}$ .
2. On donne la formule semi développée de l'acrylonitrile :  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$ .
- 2.1. Pourquoi la molécule d'acrylonitrile peut-elle se polymériser ?
  - 2.2. Préciser s'il s'agit d'une réaction d'addition ou s'il s'agit d'une réaction de condensation.
  - 2.3. Écrire l'équation bilan correspondant à cette réaction de polymérisation.
3. Réaction de synthèse d'un composé présentant la même fonction chimique qu'une des fibres constituant le survêtement.
- 3.1. Soit un premier composé chimique de formule semi-développée :  $\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$ .
    - 3.1.1. Écrire sa formule développée.
    - 3.1.2. Entourer le groupe d'atomes correspondant à une fonction chimique.
    - 3.1.3. Comment appelle-t-on cette fonction ?
  - 3.2. Soit un second composé chimique de formule semi -développée :  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$ .
    - 3.2.1. Écrire sa formule développée.
    - 3.2.2. Entourer le groupe d'atomes correspondant à une nouvelle fonction chimique.
    - 3.2.3. Comment appelle-t-on cette nouvelle fonction ?
  - 3.3. Les deux composés réagissent l'un sur l'autre.
    - 3.3.1. Écrire l'équation bilan.
    - 3.3.2. Donner la nature chimique des produits obtenus.
    - 3.3.3. Préciser s'il s'agit d'une réaction d'addition ou s'il s'agit d'une réaction de condensation.

#### Données

Masses molaire atomique  $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$  et  $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$ .

### BTS Assistant en Création Industrielle 2004

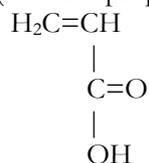
On considère une matière plastique réalisée en polyéthylène ·

1. La formule brute de l'éthylène ou éthène est  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Ecrire sa formule développée.
2. Qu'appelle-t-on matière thermoplastique et matière thermodurcissable ? Comment peut-on expliquer leur comportement différent à la chaleur ?
3.
  - 3.1. Ecrire et expliquer la réaction de polymérisation de l'éthylène. Indiquer le motif de base du polyéthylène.
  - 3.2. De quel type est cette réaction de polymérisation ?
4. La masse moyenne du polymère obtenu est égale à  $24,5 \text{ kg mol}^{-1}$ . Calculer l'indice moyen de polymérisation.  $\text{C} = 12 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $\text{H} = 1 \text{ g mol}^{-1}$ .

### BTS Industrie des Matériaux Souples 2004

#### Polyacide acrylique

La formule semi-développée de l'acide acrylique (ou acide propénoïque) est représentée ci-dessous



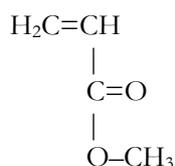
Il peut polymériser, comme l'éthène, pour former le polyacide acrylique qui est un polymère super-absorbant entrant dans la composition de certaines couches pour bébés.

1. Donner la définition d'un polymère.
2. Écrire l'équation de la réaction de polymérisation de l'acide acrylique.
3. De quel type de polymérisation s'agit-il ?
4. Le degré de polymérisation moyen étant égal à 500, calculer la masse molaire moléculaire moyenne du polymère.
5. Quel groupe fonctionnel retrouve-t-on dans le polymère ? Entourer ce groupe sur la formule (que l'on recopiera) et donner son nom. A quelle fonction chimique correspond-il ?

### Fibres acryliques

Les fibres acryliques sont obtenues à partir de l'acrylonitrile de formule :  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$

1. Le polyacrylonitrile est obtenu par polymérisation de l'acrylonitrile.  
Donner le motif du polyacrylonitrile.
2. Les fibres acryliques sont obtenues par copolymérisation entre l'acrylonitrile et les acrylates. Un des acrylates utilisé est l'acrylate de méthyle



Recopier la formule semi-développée de l'acrylate de méthyle. Entourer le(s) groupe(s) fonctionnel(s) et nommer le(s).

3. Proposer une réaction permettant la synthèse de l'acrylate de méthyle à partir de l'acide acrylique. Indiquer le nom de la réaction, le nom et la formule des réactifs, l'équation de la réaction.
4. Donner un exemple d'utilisation des fibres acryliques.

### Données

Masses molaires atomiques

$$M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}; \quad M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}.$$

### BTS Productique bois 2004

La peinture est un matériau fluide, qui, après application en couche mince sur un support, donne, par un processus physique ou chimique, un film mince adhérent protecteur et ou décoratif .

Elle est constituée de quatre grandes familles

- le liant : il apporte les principales propriétés au revêtement,
- les solvants : ils donnent la fluidité à la peinture pour permettre la fabrication et l'application; la formation du film se faisant après leur élimination .
- les additifs : ils modifient ou ajoutent certaines propriétés de la peinture (fongicide, insecticide, ...).
- les matières pulvérulentes
- les pigments : ils apportent la couleur et l'opacité,
- les matières de charge : ils permettent d'ajouter le renforcement mécanique du contrôle du brillant.

Les peintures polymères, à base de résine alkyde, ou glycérophtalique sont devenues courantes .

### Données

- masse molaire du carbone:  $12 \text{ g mol}^{-1}$
- masse molaire de l'hydrogène:  $1 \text{ g mol}^{-1}$
- masse molaire de l'oxygène:  $16 \text{ g mol}^{-1}$

1. Définir le terme: monomère.
2. La masse molaire de la résine alkyde est de  $33,3 \text{ g mol}^{-1}$ . Son degré de polymérisation est de 150.
  - 2.1. En déduire la masse molaire moléculaire du monomère correspondant.
  - 2.2. Sa composition centésimale massique est:  $\text{prop}(\text{C})= 59,5\%$  de carbone,  $\text{prop}(\text{O})= 36\%$  d'oxygène et le reste d'hydrogène.  
En déduire la formule brute de la résine.
3. La réaction chimique faisant intervenir le styrène-butadiène est
 
$$a (\text{C}_8\text{H}_8) + b (\text{C}_4\text{H}_6) \rightarrow (\text{C}_{28}\text{H}_{30})_n$$
  - 3.1. Donner les expressions de  $a$  et  $b$  en fonction de  $n$  .
  - 3.2. Rappeler ce qu'est une polymérisation .

# Thermochimie

## Combustions

### BTS Economie Sociale et familiale 2001

Données

- volume molaire d'un gaz (conditions normales de température et de pression) :  $25 \text{ L mol}^{-1}$
- proportion de dioxygène dans l'air (en volume) :  $1/5$
- chaleur de combustion du méthane dans les conditions de l'expérience :  $900 \text{ kJ mol}^{-1}$
- masse de l'autocuiseur :  $2 \text{ kg}$
- masse de la soupape :  $50 \text{ g}$
- section de l'orifice d'échappement de la vapeur :  $10 \text{ mm}^2$
- intensité du champ de pesanteur:  $g = 10 \text{ kg N}^{-1}$
- capacité thermique massique
  - des matériaux de l'autocuiseur :  $= 0,5 \text{ kJ kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
  - de l'eau :  $= 4 \text{ kJ kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- masse volumique de l'eau :  $1 \text{ kg L}^{-1}$
- pression atmosphérique normale :  $10^5 \text{ Pa}$
- chaleur latente de vaporisation de l'eau à la température d'ébullition:  $2000 \text{ kJ kg}^{-1}$ .

Depuis quelques années, le consommateur se trouve devant un large choix d'appareils de cuisson utilisant le gaz comme source d'énergie.

1. Pour réaliser la combustion d'un gaz et produire de la chaleur, on emploie des brûleurs de type atmosphérique.
  - 1.1. Reporter sur la copie les légendes du schéma de l'annexe 1 et préciser la fonction des éléments constitutifs numérotés 1, 2 et 3.
  - 1.2. Donner le principe de fonctionnement de ce type de brûleur.
2. Etude de la combustion
 

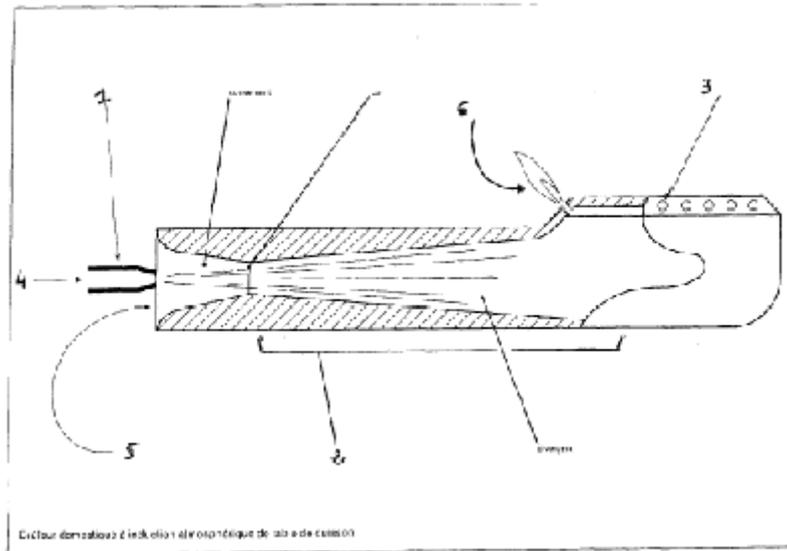
La table de cuisson est alimentée par du gaz naturel essentiellement constitué de méthane.

  - 2.1. Ecrire l'équation de la réaction de combustion complète du gaz méthane et calculer le volume d'air nécessaire à la combustion complète d'un mètre cube de méthane.
  - 2.2. Définir le pouvoir calorifique supérieur d'un combustible.
  - 2.3. Dans le cadre de l'utilisation d'une table de cuisson, indiquer quel pouvoir calorifique doit être pris en compte (pouvoir calorifique supérieur ou pouvoir calorifique inférieur).
  - 2.4. Donner deux arguments justifiant l'importance du réglage du mélange air/gaz.
3. Etude d'une cuisson sous pression
 

Un autocuiseur est utilisé pour cuire des carottes. L'ensemble eau-carottes est assimilable à un volume d'eau de  $1 \text{ L}$  initialement à  $20^\circ\text{C}$ .

  - 3.1. On fixe l'ensemble couvercle et chapeau sur l'autocuiseur.
    - 3.1.1. Calculer la pression la plus élevée que pourra atteindre la vapeur d'eau dans l'appareil.
    - 3.1.2. En utilisant l'annexe 2, montrer que la cuisson est plus rapide en autocuiseur qu'à pression atmosphérique.
  - 3.2. Calculer le temps nécessaire à l'autocuiseur pour parvenir à la température déterminée en 3.1.2. Le brûleur est à la puissance maximale de  $3000 \text{ W}$  et le rendement est de  $80\%$ .
  - 3.3. Dès la mise en rotation de la soupape, le brûleur est mis au ralenti et sa puissance vaut alors  $1500 \text{ W}$ .
    - 3.3.1. Calculer la masse d'eau vaporisée en 10 minutes. Le rendement vaut maintenant  $70\%$ .
    - 3.3.2. Le brûleur fonctionne à l'allure  $3000 \text{ W}$  pendant 3 minutes et à l'allure  $1500 \text{ W}$  pendant 10 minutes. Calculer l'énergie fournie par le gaz et en déduire le volume de gaz consommé.
    - 3.3.3. Le kWh de gaz est facturé à  $0,065 \text{ €}$ . En déduire le prix de revient de la préparation.
  - 3.3. Justifier l'utilisation d'un autocuiseur pour cette cuisson.

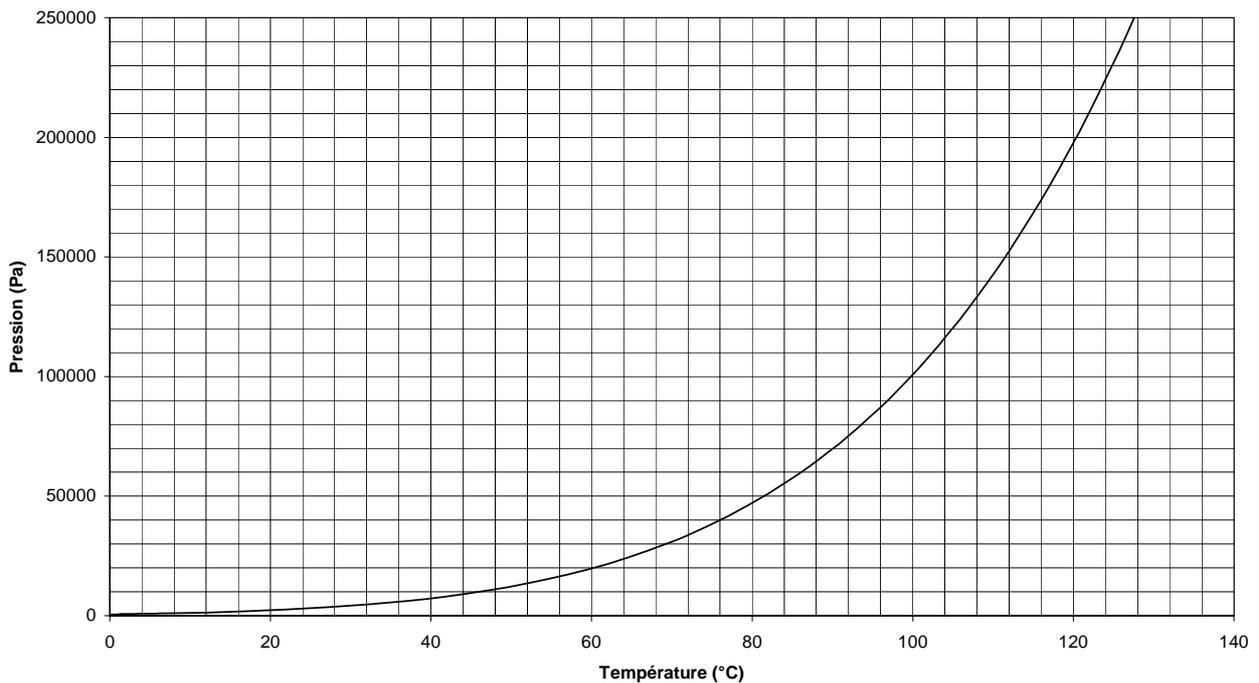
Annexe 1, 1<sup>ère</sup> partie



Document EdF

Annexe 2

Pression saturante de la vapeur d'eau



BTS Agroéquipement 2001

Une bouteille de butane contient 13 kg d'hydrocarbure de formule  $C_4H_{10}$  conditionné à l'état liquide. Elle est utilisée pour alimenter un brûleur de puissance  $P = 2,0$  kW.

Dans les conditions de la combustion, le volume molaire des gaz a pour valeur  $V_m = 24$  L  $\text{mol}^{-1}$ .

1. Ecrire l'équation chimique équilibrée de la combustion complète du butane dans le dioxygène.
2. Quel est le nombre de moles de butane que contient la bouteille ?
3. Quel est le volume d'air nécessaire à la combustion du contenu de la bouteille ? On négligera la quantité de gaz résiduel qui ne sort pas de la bouteille.  
On rappelle que l'air contient en volume 20 % de dioxygène.
4. La combustion d'une mole de butane fournit une énergie thermique (chaleur)  $Q = 2,63 \times 10^3$  kJ  $\text{mol}^{-1}$ .

Quelle est, en heures, la durée de fonctionnement du brûleur ainsi alimenté, en considérant que sa puissance  $P$  est constante ?

On donne les masses atomiques molaires

$$M(\text{C}) = 12,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{H}) = 1,0 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{O}) = 16,0 \text{ g mol}^{-1}.$$

### BTS Maintenance et après vente automobile 2000

1. A quelle catégorie d'hydrocarbures appartient le principal composant de l'essence utilisée comme carburant d'automobile ?
2. Le carburant utilisé dans un moteur à explosion à quatre cylindres et à quatre temps est assimilé à de l'octane.
  - 2.1. Ecrire l'équation bilan de la réaction de combustion supposée complète.
  - 2.2. Calculer le volume d'air nécessaire à la combustion complète d'une mole d'octane.

Données:

- le volume molaire gazeux mesuré dans les conditions de l'expérience est  $30 \text{ L mol}^{-1}$  ;
- l'air est constitué pour 20 % en volume de dioxygène.
- 2.3. Chaque cylindre de ce moteur a un volume de  $2,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ . L'arbre moteur tourne à une vitesse de  $4000 \text{ tr min}^{-1}$ . On néglige le volume de l'essence et on admet que le volume d'un cylindre n'est occupé que par l'air, la combustion étant complète. Calculer le volume d'air puis de dioxygène consommé en une heure et en déduire la consommation horaire en carburant à ce régime. L'exprimer en  $\text{kg h}^{-1}$ , puis en  $\text{L h}^{-1}$ .

Données:

- $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$      $M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$  ;
- densité du carburant par rapport à l'eau :  $d = 0,75$  ;
- on rappelle qu'il y a 2 admissions dans le moteur à chaque tour.

### BTS Productique bois 2003

#### ETUDE D'UN SECHOIR A BOIS

Dans cet problème, on s'intéresse au système de chauffage d'un séchoir haute température.

Caractéristique du séchoir

- capacité de séchage :  $27 \text{ m}^3$  de bois

Caractéristiques du brûleur

- puissance thermique  $P_{\text{th}} = 700 \text{ kW}$
- rendement énergétique  $r = 87,5$
- pouvoir calorifique du propane dans les conditions d'utilisation  $P_c = 2037 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Données :

- Masses molaires atomiques :

$$M(\text{Oxygène}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Carbone}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M(\text{Hydrogène}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$$

- Formule brute du propane :  $\text{C}_3\text{H}_8$

#### 1. Etude sur une heure de fonctionnement.

- 1.1. Ecrivez l'équation bilan équilibrée de la combustion complète du propane avec le dioxygène de l'air.
- 1.2. Calculez l'énergie calorifique  $Q_t$  produite en une heure de fonctionnement du brûleur; vous l'exprimerez en kJ.
- 1.3. Calculez la quantité de propane (exprimée en mol) consommée en une heure.
- 1.4. Montrer que la masse d'eau produite en une heure est de 89 kg.
- 1.5. Lors d'une phase de préchauffage du bois à sécher, il est souvent nécessaire d'humidifier l'air ce qui peut se faire

soit par pulvérisation d'eau froide dans les cases de séchage

soit par injection de vapeur d'eau chaude ( meilleur pour la coloration du bois).

Pourquoi le chauffage direct au gaz est-il avantageux lors de la phase de préchauffage que d'autres moyens de chauffage ?

#### 2. Mélange air-propane.

- 2.1. Montrez que le volume de dioxygène nécessaire à la combustion pendant une heure vaut  $V(\text{O}_2) = 148,4 \text{ m}^3$ .

Rappel: Volume Molaire standard du gaz  $V_M = 24 \text{ L mol}^{-1}$

- 2.2. En déduire le volume d'air correspondant, sachant que l'air est composé à 20% (en volume) de dioxygène.
- 2.3. En réalité le ventilateur centrifuge aspire à l'extérieur 1000 m<sup>3</sup> d'air frais par heure. Cela est-il bon pour la combustion du propane ? Justifiez votre réponse.

### **BTS Maintenance et après vente automobile 2002**

L'exercice porte sur l'étude de la combustion d'une essence sans plomb essentiellement composée d'un mélange d'hydrocarbures isomères de formule brute C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>.

*Données*

- Masses molaires atomiques en g mol<sup>-1</sup> :  $M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{O}) = 16$  ;  $M(\text{C}) = 12$ .
- Volume molaire gazeux dans les conditions de l'expérience:  $V_m = 30 \text{ L mol}^{-1}$ .
- Densité de l'essence :  $d = 0,775$ .

#### 1. Etude de l'essence

- 1.1. Déterminer la masse molaire moléculaire d'un hydrocarbure de formule C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>.
- 1.2. Déterminer la masse d'un litre de cette essence.
- 1.3. Montrer qu'un litre d'essence contient 6,8 moles de cet hydrocarbure.

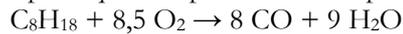
#### 2. Etude de la combustion complète

La combustion complète d'un hydrocarbure produit du dioxyde de carbone et de l'eau.

- 2.1. Ecrire l'équation bilan de la combustion complète de cette essence.
- 2.2. Déterminer la quantité puis le volume de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> produit par la combustion complète d'un litre d'essence.

#### 3. Etude de la combustion incomplète

En fait, dans un mélange initial d'air et d'essence dans les proportions stœchiométriques, 20% du volume de carburant subit une combustion incomplète que l'on peut modéliser par l'équation bilan suivante :



La combustion incomplète d'un litre d'essence produit 1632 L de monoxyde de carbone (CO).

Lors de la combustion d'un litre d'essence 0,8 L subit une combustion complète, 0,2 L une combustion incomplète.

On suppose qu'à la sortie de l'échappement, l'eau produite par la combustion est à l'état liquide et on néglige son volume.

- 3.1. Déterminer le volume de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> produit par la combustion complète de 0,8 L d'essence.
- 3.2. Déterminer le volume de monoxyde de carbone CO produit par la combustion incomplète de 0,2 L de carburant.
- 3.3. Montrer que le volume  $V_G$  des gaz d'échappement produit par la combustion réelle d'un litre d'essence est égal à 11995 L, sachant que ces gaz contiennent 163 L de dioxygène O<sub>2</sub> ainsi que 10200 L de diazote N<sub>2</sub> non utilisés lors de cette combustion.
- 3.4. La teneur en monoxyde de carbone CO des gaz d'échappement ne doit pas dépasser 3,5% en volume. Cette norme est-elle respectée dans l'exemple étudié ?

#### 4. Etude dans le pot d'échappement catalytique

Dans un pot d'échappement catalytique le monoxyde de carbone réagit avec du dioxygène pour donner du dioxyde de carbone. Ecrire l'équation bilan de cette réaction.

### **BTS Maintenance et après vente automobile 2003**

Parmi les gaz à l'origine de l'effet de serre, le dioxyde de carbone intervient pour 50 % dans le phénomène. L'une des causes importantes de rejet de ce gaz dans l'atmosphère est la combustion des carburants dans les moteurs d'automobile.

On considère un carburant gas-oil que l'on assimile à du pentadécane de formule brute C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>.

1. Ecrire l'équation-bilan de la combustion complète du pentadécane.
2. Le réservoir d'un véhicule diesel contient 50 L de carburant gas-oil.
  - 2.1. Calculer la quantité de matière (en mol) de pentadécane contenue dans le réservoir.
  - 2.2. Calculer le volume de dioxygène nécessaire à la combustion complète de tout le gas-oil. En déduire le volume d'air correspondant.
  - 2.3. Quel est le volume de dioxyde de carbone rejeté dans l'atmosphère ?

*Données*

- densité du carburant par rapport à l'eau :  $d = 0,86$  ;
- masses molaires atomiques:  $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$  ;
- volume molaire des gaz dans les conditions d'utilisation:  $V_{\text{mol}} = 25 \text{ L mol}^{-1}$ ,

- l'air contient 20 % de son volume de dioxygène.
3. Le pouvoir calorifique du gas-oil est de  $42600 \text{ kJ kg}^{-1}$ . Le rendement du moteur thermique équipant le véhicule est égal à 40 %. Quelle est l'énergie dissipée dans l'atmosphère lors de la combustion des 50 L de gas-oil ?

### BTS Bâtiment 2001

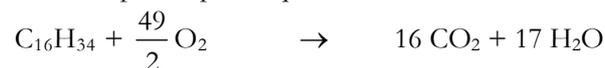
On admet que le fioul est uniquement composé d'alcane en  $C_{20}$  (20 atomes de carbone dans la molécule), en  $C_{21}$  et  $C_{22}$ . La composition en masse est donnée ci-dessous  
 alcanes en  $C_{20}$  : 19,0 % ; alcanes en  $C_{21}$  : 49,8 % ; alcanes en  $C_{22}$  : 31,2 %.

1. Pour l'alcane en  $C_{20}$  :
  - écrire la formule brute ;
  - calculer la masse molaire ;
  - écrire l'équation bilan de la combustion complète.
2. On considère un échantillon d'un litre de fioul. Déterminer la quantité de matière, exprimée en moles, d'alcane en  $C_{20}$  qu'il contient.
3. On suppose que la combustion du fioul est complète, le débit gardant la valeur indiquée.  
Calculer la masse de dioxyde de carbone dégagée en une heure par la combustion de l'alcane en  $C_{20}$ .

### BTS Agroéquipement 2002 et BTS Maintenance et après-vente des engins de Travaux Publics et de manutention 2002

Un des principaux constituants du gasoil a pour formule brute  $C_{16}H_{34}$ .

1. A quelle famille d'hydrocarbures appartient ce constituant ?
2. La combustion complète de ce composé a pour équation



Calculer le volume de dioxygène nécessaire pour brûler 1 kg de carburant assimilé à  $C_{16}H_{34}$ .

Données

- Masses molaires atomiques :  $M(H) = 1,0 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $M(C) = 12 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $M(O) = 16 \text{ g mol}^{-1}$ .
  - Le volume molaire gazeux dans les conditions de l'expérience est de  $25 \text{ L mol}^{-1}$ .
3. Sachant que l'air contient 20% en volume de dioxygène  $O_2$ , déduire de la question précédente le volume d'air utile.
  4. En fait une partie du gasoil subit une combustion incomplète. A quelle condition une combustion est-elle incomplète ?
  5. Dans certaines conditions, la combustion de  $C_{16}H_{34}$  produit uniquement du monoxyde de carbone et de l'eau. Ecrire l'équation bilan de cette réaction.

### BTS Domotique 2001

La chaudière utilise la combustion du méthane:  $CH_4$

1. Ecrire l'équation de combustion complète du méthane.
2.
  - 2.1. Calculer le volume d'air nécessaire à la combustion de  $1 \text{ m}^3$  de méthane.
  - 2.2. Calculer le volume de dioxyde de carbone formé par la combustion de  $1 \text{ m}^3$  de méthane.
3. La puissance de la chaudière est de  $1,50 \text{ kW}$ . En admettant un rendement de 80%, calculer, en  $\text{L h}^{-1}$  le débit de méthane dans la chaudière.

Données:

- Composition de l'air :  $\frac{V(N_2)}{V(O_2)} = 4$
- $V_{\text{mol}} = 25 \text{ L/mol}$
- Pouvoir calorifique du méthane:  $4,0 \times 10^4 \text{ kJ m}^{-3}$

### BTS Domotique 2002

Une chaudière utilise comme combustible le gaz naturel essentiellement constitué de méthane  $CH_4$ . On suppose que l'air contient 20% d'oxygène et 80% d'azote.

1. Ecrire l'équation de la combustion complète du méthane dans l'oxygène de l'air.
2. Calculer le volume d'air consommé par la combustion complète de  $1 \text{ m}^3$  de combustible.
3. Calculer la masse de dioxyde de carbone produite par la combustion de  $1 \text{ m}^3$  de méthane.

4. Quel danger peut résulter d'une arrivée insuffisante d'air frais ?

Données

- Volume molaire = 25 L mol<sup>-1</sup>
- Masses molaires atomiques : M(O) : 16 g mol<sup>-1</sup> ; M(H) : 1 g mol<sup>-1</sup> ; M(C) : 12 g mol<sup>-1</sup>.

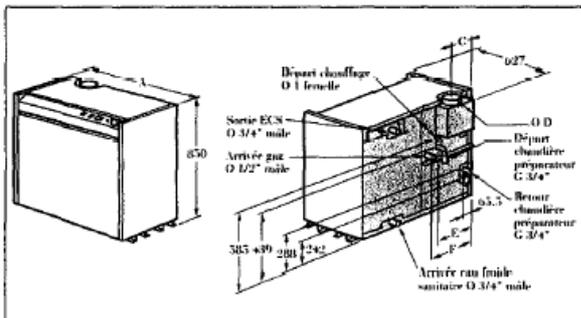
**BTS Etudes et économie de la construction 2000**

Données

- Masses molaires atomiques  
 $M(H) = 1,0 \text{ g mol}^{-1}$      $M(C) = 12,0 \text{ g mol}^{-1}$      $M(O) = 16,0 \text{ g mol}^{-1}$
  - Volume molaire dans les conditions de l'expérience :  $V_m = 25,0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .
1. Soient les composés n-pentane, 2-méthylbutane et 2,2-diméthylpropane.
    - 1.1. Écrire la formule semi-développée de ces trois hydrocarbures. En déduire leur formule brute.
    - 1.2. Quelle relation particulière existe-t-il entre ces trois composés ?
  2. Soit le composé C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>. On envisage la combustion complète d'une masse  $m = 168 \text{ g}$  d'un tel composé dans le dioxygène de l'air.
    - 2.1. Écrire l'équation-bilan de cette combustion.
    - 2.2. Calculer le volume  $V$  de dioxyde de carbone formé.
  3. La synthèse du polystyrène se fait à partir du styrène de formule semi-développée suivante C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH=CH<sub>2</sub>.
    - 3.1. A quel type de réaction appartient cette synthèse ?
    - 3.2. Écrire l'équation-bilan de cette synthèse.
    - 3.3. Quelle est la masse molaire  $M$  du polystyrène obtenu, sachant que son degré de polymérisation vaut  $n = 1500$  ?

**BTS Systèmes constructifs bois et habitat 2000**

Le document reproduit ci-dessous est la notice technique d'une chaudière au gaz (type S24 et type S32) assurant l'alimentation d'un chauffage central et la production d'eau chaude sanitaire (E.C.S) séparément.



- Fournitures complémentaires à Aquarelle S :**
- **Tableau de commande :**
    - 1 interrupteur sanitaire,
    - 1 thermostat limiteur,
  - **Ballon de 80 litres raccordé et équipé de la pompe de charge.**
    - 1 thermostat ballon.

		S24	S32
<b>Puissance</b>	<b>kW</b>	24	32
<b>Nombre d'éléments</b>		4	5
<b>Cotes en mm</b>	A	940	1020
	C	215,5	255,5
	E	335,5	415,5
	F	424,5	504,5
	Ø D	125	153
<b>Capacité en eau</b>	<b>l.</b>	15,4	18,8
<b>Poids net</b>	<b>kg</b>	141	158
<b>Débit continu ΔT = 35 K</b>	<b>l/mn</b>	9,4	9,4
<b>Débit maxi 10 mn</b>	<b>l.</b>	120	120
<b>Temps de réchauffage du ballon</b>	<b>mn</b>	12	12
<b>Perte de charge ΔT = 20 K</b>	<b>daPa</b>	68	76
<b>Débit gaz naturel (m³/h)</b>	G20	2,75	3,69
	G25	3,19	4,29
<b>Débit butane</b>	<b>kg/h</b>	2,05	2,75
<b>Débit propane</b>	<b>kg/h</b>	2,01	2,71
<b>Rendement sur PCI</b>	<b>%</b>	92,5	92,5

Pression maxi d'utilisation du circuit de chauffage 4 bar  
 Température maxi de fonctionnement : 90°C  
 Pression maxi d'utilisation du préparateur 10 bar  
 Température eau froide 10°C, eau chaude 45°C,  
 eau de chauffage 80°C, stockage 60°C

Remarque : bien que distribuée à 45°C, l'eau chaude sanitaire est stockée dans un ballon de 80 L à la température  $\theta = 60^\circ\text{C}$

1. Quel est le constituant majoritaire du gaz naturel? Il fait partie de la même famille chimique que le butane et le propane. Comment s'appelle cette famille? Ecrire l'équation de combustion complète du butane C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> et du propane C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>
2. Déterminer le volume de dioxygène nécessaire par heure (on supposera la température  $\theta = 20^\circ\text{C}$  et la pression  $p = 1 \text{ atm}$ ) pour la combustion du butane dans la chaudière de type S24. Compte tenu de vos connaissances sur la composition de l'air, calculer le volume d'air nécessaire. Quelles sont les conséquences pratiques de ce résultat ?
3. Les tables donnent le pouvoir calorifique inférieur PCI du butane  $-2635 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ce pouvoir calorifique est la quantité d'énergie libérée par la combustion d'une mole de butane, l'eau obtenue étant en vapeur.

Calculer la quantité de chaleur dégagée par la combustion du butane en 1 h. En déduire la puissance fournie par la réaction de combustion.

- Définir ce que l'on appelle le rendement de la chaudière. A l'aide des données du constructeur pour la chaudière de type S24, vérifier qu'avec le rendement indiqué la puissance réelle est bien de 24kW . Que devient la puissance perdue ?
- A l'aide du tableau, déterminer la puissance nécessaire à la fourniture d'eau chaude sanitaire pour un débit continu, pour la chaudière de type S24. Quelle est la part restant alors disponible pour le circuit chauffage ?
- Le constructeur indique qu'il est possible de fournir un volume  $V = 120$  L pendant une durée  $\Delta t = 10$  minutes au maximum. Calculer la puissance nécessaire pour cette opération et la comparer à la puissance de la chaudière ? Comment cela est-il possible ?
- Dans le cas des chaudières à condensation l'eau vapeur produite par la combustion est liquéfiée et l'on récupère l'énergie due à la liquéfaction (ou condensation) de la vapeur d'eau. On définit alors un pouvoir calorifique supérieur PCS.

Calculer l'énergie libérée par la condensation de l'eau provenant de la combustion de 1 mole de butane et montrer que le PCS est supérieur d'environ 8% au PCI.

Quel est l'avantage des chaudières à condensation ?

#### Données

- |  |   |
|--|---|
| - masse volumique de l'eau:                | $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$                   |
| - Capacité thermique massique de l'eau     | $c_{\text{eau}} = 4,18 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| - Chaleur latente de vaporisation de l'eau | $L_v = 2,26 \times 10^6 \text{ J kg}^{-1}$                                |
| - Volume molaire des gaz à 20°C            | $V_m = 24,0 \text{ L mol}^{-1}$   |
| - Masses molaires atomiques :              | Carbone 12,0 g mol <sup>-1</sup>  |
|  | Oxygène 16,0 g mol <sup>-1</sup>  |
|  | Hydrogène 1,0 g mol <sup>-1</sup>   |

#### BTS Travaux publics 2002

Une cuve de 500 L contient du propane  $\text{C}_3\text{H}_8$  considéré comme un gaz parfait. Elle alimente une chaudière à gaz dont le brûleur a une puissance de 3kW.

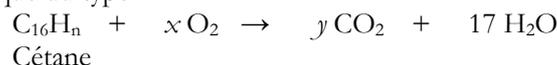
- La pression est de 10 bar pour une température de 10°C. Calculer la masse de propane contenue dans la cuve.
- La nuit, la température descend à  $-8^\circ\text{C}$ . Calculer la pression en bars.
- Écrire l'équation de combustion complète du propane.
- On admet que la combustion d'un alcane  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  libère de l'énergie thermique  $Q$  qui dépend de la nature de l'alcane. Pour cet alcane, la valeur de  $Q$  est de 2220 kJ mol<sup>-1</sup>. Pour une température de 10°C, la pression dans la cuve est descendue à 8 bar. Calculer l'énergie libérée par la combustion de l'alcane consommé.
- Calculer la durée de fonctionnement de la chaudière lorsque la pression est de 5 bar pour une température de 10°C.

#### Données:

- $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$
- $M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$
- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

#### BTS Agroéquipement 2004

Un des constituants du gazole est le cétane ou hexadécane (hydrocarbure saturé en  $\text{C}_{16}$ ). Sa combustion complète est représentée par une équation chimique du type



- A quelle famille d'hydrocarbures le cétane appartient-il ? Préciser la valeur de  $n$ .
- Déterminer les coefficients stoechiométriques  $x$  et  $y$  de l'équation précédente. Réécrire l'équation bilan complétée.
- Comment qualifie-t-on la combustion de l'hexadécane, quand l'air nécessaire est en défaut ? Cette combustion produit du dioxyde de carbone et de l'eau. Citer au moins un autre produit formé.

#### BTS Enveloppe du bâtiment 2004

Les questions 1 et 2 sont indépendantes.

Dans un club de vacances, on construit une piscine à proximité d'une retenue d'eau. La piscine a les dimensions suivantes

Longueur  $a = 25$  m ; largeur  $b = 15$  m ; profondeur utile (hauteur d'eau) :  $h = 2,0$  m

La température de l'eau puisée dans le lac de retenue est  $\theta_1 = 15$  °C. On veut une température égale à  $\theta_2 = 25$ °C dans la piscine.

*Données*

Masse volumique de l'eau:  $\rho = 1,0 \times 10^3$  kg  $\text{m}^{-3}$  ;

Capacité thermique massique de l'eau :  $c = 4,185$  kJ  $\text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  ;

Pouvoir calorifique du méthane:  $Q_o = 890$  kJ  $\text{mol}^{-1}$  ;

Formule molaire du méthane:  $\text{CH}_4$  ;

Volume molaire dans les conditions d'utilisation: 25 L  $\text{mol}^{-1}$

Température ambiante de l'air :  $\theta = 25$  °C ;

Masses molaires atomiques:  $M(\text{H}) = 1$  g  $\text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{C}) = 12$  g  $\text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}) = 16$  g  $\text{mol}^{-1}$ .

Le chauffage est assuré par une chaudière à gaz, ici du méthane

- Calculer la quantité de chaleur  $Q$  nécessaire pour chauffer l'eau de la piscine.
- Calculer la quantité de matière  $n$  de méthane théorique, exprimée en moles, pour amener l'eau de la piscine à la température  $\theta_2 = 25$  °C.
- En réalité, le rendement du système de chauffage est de 70 %.
  - Calculer la masse  $m$  réelle de méthane consommée.
  - Calculer le volume de méthane utilisé dans ces conditions.
  - Ecrire l'équation de la réaction chimique du méthane avec le dioxygène, en supposant la combustion complète.
  - Calculer le volume de dioxygène effectivement consommé.
  - En déduire le volume d'air utilisé sachant que l'air contient 20% d'oxygène.

## BTS MAVA 2004

### VEHICULES AUTOMOBILES ET GAZ A EFFET DE SERRE

Le parc automobile actuel est constitué essentiellement de deux types de véhicules

- Les véhicules de type  $V_1$ , muni d'un moteur à allumage commandé, consommant de l'essence.
- Les véhicules de type  $V_2$ , muni d'un moteur à allumage par compression consommant du gazole.

Tout ces véhicules rejettent dans l'atmosphère des produits polluants et des gaz à effet de serre, malgré les dispositifs permettant de les limiter.

L'une des alternatives est le véhicule de type  $V_3$ , muni d'une pile à combustible : le combustible est du dihydrogène, le comburant étant toujours le dioxygène de l'air.

*Données*

- Masse molaire : H = 1 g/mol ; O = 16 g/mol ; C = 12 g/mol ;
- Composition volumique de l'air : 80 % de diazote et 20 % de dioxygène ;
- Volume molaire des gaz dans les conditions d'utilisation :  $V_{\text{mol}} = 25$  L/mol ;
- Masse volumique de l'éthanol : 800 kg/ $\text{m}^3$ .

- Effet de serre
  - Citer les principaux polluants rejetés par l'échappement des véhicules de type  $V_1$  et de type  $V_2$ .
  - Expliquer clairement ce qu'est l'effet de serre : mécanisme et conséquences.
- Véhicule de type  $V_1$ 

La consommation du véhicule est de 10 L pour 100 km à la vitesse stabilisée de 110 km/h. On assimilera l'essence à de l'octane de formule moléculaire  $\text{C}_8 \text{H}_{18}$  et de densité 0,75.

On veut déterminer la masse de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  rejetée par le véhicule roulant à une vitesse constante de 110 km/h.

  - Ecrire l'équation bilan de la réaction de combustion de l'octane dans l'air, en supposant cette réaction complète.
  - Calculer la masse de carburant consommée pour un parcours de 1 km. En déduire la quantité de matière correspondante (exprimée en moles de carburant).
  - Calculer le nombre de moles de  $\text{CO}_2$  rejetées pour un parcours de 1 km. En déduire la masse de  $\text{CO}_2$  correspondante.
- Le pot catalytique
  - Expliquer brièvement ce qu'est un pot catalytique.

3.2. Ecrire l'équation bilan de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>.

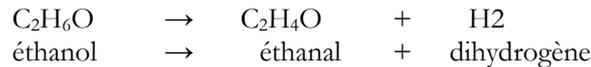
3.3. Quels sont les autres polluants traités par le pot catalytique trois voies du véhicule de type V<sub>2</sub> ?

4. Véhicule de type V<sub>3</sub>

Le dihydrogène nécessaire à la combustion peut

- soit être disponible en station service, préparé par reformage du gaz naturel (méthane). L'impact CO<sub>2</sub> est alors de 77g/km.
- soit être obtenu à bord du véhicule par reformage à partir de bioéthanol par exemple. L'impact CO<sub>2</sub> est alors de 126 g/km.

Le reformage de l'éthanol conduisant à la production du dihydrogène H<sub>2</sub> peut être représenté par l'équation bilan



4.1. Calculer le nombre de moles de dihydrogène H<sub>2</sub> pour 1 m<sup>3</sup> de dihydrogène ce volume étant mesuré dans les conditions normales de température et de pression.

4.2. Calculer le volume d'éthanol qu'il faut traiter pour obtenir 1 m<sup>3</sup> de dihydrogène.

5. Bilan comparatif des impacts CO<sub>2</sub>.

La consommation du véhicule de type V<sub>2</sub> est de 8 L pour 100 km à la vitesse stabilisée de 110 km h ; son impact CO<sub>2</sub> à cette vitesse est de 209 g/km.

Comparer les impacts CO<sub>2</sub> des véhicules de type V<sub>1</sub> V<sub>2</sub> et V<sub>3</sub>, ce dernier s'approvisionnant en carburant à la station service.

### BTS Productique bois 2004

On se propose d'étudier le fonctionnement d'un séchoir par air chaud climatisé avec chaudière centralisée.

Le combustible de la chaudière du séchoir peut être constitué indifféremment par des déchets de bois ou par du gaz propane.

L'approvisionnement de la chaudière en déchets bois est effectué en continu grâce à un moteur couplé à une vis sans fin.

#### COMPARAISON DES PERFORMANCES D'UNE CHAUDIERE A DECHETS DE BOIS ET D'UNE CHAUDIERE AU GAZ.

Afin de faire l'étude comparative des deux modes de chauffage, on donne les caractéristiques suivantes concernant le séchoir

- volume annuel de bois séché:  $V = 4000 \text{ m}^3$
- quantité d'eau à évacuer par m<sup>3</sup> de bois:  $m = 270 \text{ kg}$
- énergie totale pour évacuer 1 kg d'eau :  $U_1 = 1 \text{ kWh}$

On donne également

- pouvoir calorifique du bois :  $P = 10,5 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$
- pouvoir calorifique du propane  $P' = 46 \times 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$
- masse molaire du carbone  $M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- masse molaire de l'hydrogène  $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- masse molaire de l'oxygène  $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

#### A. Chauffage à déchets de bois

1. Montrer que l'énergie thermique totale nécessaire au séchage du bois sur une année vaut  $1,08 \times 10^6 \text{ kWh}$ .
2. Le système de chauffage au bois a alors un rendement énergétique  $\eta_1 = 67 \%$ . Calculer la consommation annuelle d'énergie thermique  $U_{\text{ath}}$  et l'exprimer en Joule.
3. En déduire la quantité de déchets de bois à brûler en une année.
4. Le combustible utilisé est constitué par les écorces et les sciures issues du débit complet des grumes. Le prix de vente moyen de ces sous-produits est 4 euros par tonne.  
Calculer le coût du combustible pour 1 an de fonctionnement du séchoir.

#### B. Chauffage au gaz propane

Le propane est un hydrocarbure de la famille des alcanes de formule brute C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Sa combustion complète dans le dioxygène produit du dioxyde de carbone et de l'eau.

1. Ecrire l'équation-bilan de la combustion complète du propane dans le dioxygène.
2. Le système de chauffage au gaz a un rendement énergétique  $\eta_2 = 76 \%$ . Calculer la masse  $M_p$  de propane nécessaire pour le séchage annuel du bois.

3. Calculer la masse  $M_{\text{ox}}$  de dioxyde de carbone rejetée dans l'atmosphère lors du fonctionnement annuel de la chaudière au gaz propane.

### ***BTS Etudes et Economie de la construction 2004***

Le gaz de pétrole liquéfié (GPL) utilisé en France pour les voitures est en fait le mélange de deux hydrocarbures qui ont pour formule  $\text{C}_3\text{H}_8$  et  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

1. Quels sont les noms de ces deux hydrocarbures ? A quelle famille d'hydrocarbures appartiennent-ils ? Quelle est la caractéristique de cette famille d'hydrocarbures ?
2. La combustion complète des hydrocarbures dans le dioxygène produit du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Écrire et équilibrer l'équation-bilan de la combustion complète pour chacun des deux hydrocarbures qui constituent le GPL.
3. Une voiture a une consommation moyenne de 10,5 L de GPL (liquide) aux 100 km. La masse volumique du GPL liquide est de  $0,56 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ . On considère que le GPL est constitué, en masse, de 50 % de  $\text{C}_3\text{H}_8$  et de 50% de  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ . Calculer, pour un kilomètre parcouru et pour chacun de ces deux hydrocarbures
  - 3.1. la masse utilisée.
  - 3.2. le nombre correspondant de moles.
  - 3.3. le nombre de moles de dioxyde de carbone produit.
4. La même voiture fonctionnant à l'essence a une consommation de 8,5 L aux 100 km et, pour 1 km parcouru, dégage dans l'atmosphère un volume de dioxyde de carbone de 108 L. Comparer la pollution au dioxyde de carbone produite par le GPL et par l'essence. Dans les conditions de cette mesure, on considérera que le volume molaire des gaz est de  $24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

*Masses molaires:* Carbone:  $M_{\text{C}} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$       Hydrogène:  $M_{\text{H}} = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  Oxygène :  $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

## Atmosphère de combustion

### **BTS Maintenance et après vente automobile 2000 :**

La richesse du mélange admis dans un cylindre est caractérisée par ce que l'on appelle le "coefficient d'air"  $\lambda$ .

- Si  $\lambda < 1$ , on dit que le mélange est riche.
- Si  $\lambda > 1$ , on dit que le mélange est pauvre.

Dans le problème qui va suivre on admettra les hypothèses suivantes

- le carburant est uniquement constitué d'octane ;
- dans les conditions de fonctionnement du moteur le volume molaire gazeux est de 30 L mol<sup>-1</sup> ;
- l'air comporte 20% de dioxygène en volume ;
- on négligera le volume de carburant dans le mélange admis ;
- le volume  $V$  d'un cylindre du moteur est 0,4 L ;
- dans les conditions du fonctionnement étudié, la quantité de carburant injectée par cylindre et par admission est de 23,4 mg;
- la masse molaire du carbone est  $M(C) = 12 \text{ g mol}^{-1}$  et celle de l'hydrogène est  $M(H) = 1 \text{ g mol}^{-1}$ .

1. Écrire et équilibrer le bilan réactionnel de la combustion (ou équation de combustion) de l'octane.
2. Calculer la quantité de dioxygène exprimée en moles qui devrait être admise dans un cylindre pour assurer une combustion dans les conditions stœchiométriques.
3. En déduire le volume de dioxygène et le volume d'air correspondants.
4. On peut définir le "coefficient d'air"  $\lambda$  par la relation :  $\lambda = \frac{V}{V_0}$  Dans cette formule,
  - $V$  représente le volume d'air, (exprimé en litres) admis dans un cylindre.
  - $V_0$  représente le volume d'air, (exprimé en litres) nécessaire à la combustion du carburant dans les conditions stœchiométriques dans un cylindre.

Ces deux volumes sont pris dans les mêmes conditions de température et de pression.

En déduire le "coefficient d'air"  $\lambda$  dans ces conditions de fonctionnement. Le mélange est-il riche ou pauvre ?

### **BTS Industries céramiques 2002**

Un combustible gazeux a pour composition en volume : Méthane CH<sub>4</sub> : 95; Diazote N<sub>2</sub> : 5.

Dans la suite de l'exercice, les volumes gazeux sont pris dans les conditions normales de température et de pression.

Volume molaire : 22,4 L mol<sup>-1</sup>.

Nous désignons par

- $V_{a0}$ , le volume d'air nécessaire à la combustion stœchiométrique d'un m<sup>3</sup> de gaz.
- $V_a$ , le volume d'air réellement mélangé à un m<sup>3</sup> de gaz lors de la combustion.
- $n$ , le facteur d'air. Le facteur d'air est égal au rapport  $n = \frac{V_a}{V_{a0}}$ .
- $V_{f0}$ , le volume des produits de la combustion stœchiométrique dans l'air d'un m<sup>3</sup> de gaz, eau non comprise.
- $V_f$ , le volume des produits de la combustion d'un m<sup>3</sup> de gaz mélangé au volume  $V_a$  d'air, eau non comprise.

Composition de l'air en volume : Dioxygène O<sub>2</sub> : 21 ; Diazote N<sub>2</sub> : 79.

Lors d'une cuisson céramique, la valeur du facteur d'air est fixée à 1,8 . On suppose la combustion complète.

Une analyse des gaz contenus dans le four, analyse faite au pied de la cheminée, donne un taux d'oxygène de 0,8 % du volume des gaz secs .

1. Calculer  $V_{a0}$ ,  $V_a$  et  $V_f$ .
2. Calculer le taux d'oxygène dans les produits de combustion, à la sortie du brûleur.
3. Justifier les différences de valeurs entre le taux d'oxygène calculé et le taux d'oxygène donné par l'analyse.

**BTS Moteurs à combustion interne 2000**

1.

- 1.1. Donner la formule générale d'un alcane.
- 1.2. Donner la formule développée de l'éthane.

2.

- 2.1. Ecrire la formule semi-développée du 2,5-diméthylhexane (ou diméthyl-2,5 hexane).
- 2.2. Ecrire l'équation-bilan de sa combustion complète dans l'air dont la composition molaire est  $O_2 + 3,76 N_2$ .
- 2.3. On appelle pouvoir comburivore d'un carburant la masse de l'air nécessaire pour brûler complètement 1 kg de carburant. On le notera  $P_{co}$ . Donc  $P_{co} = \frac{m_a}{m_c}$  où  $m_a$  représente la masse d'air nécessaire à la combustion complète de la masse  $m_c$  de carburant.

Calculer le pouvoir comburivore du 2,5-diméthylhexane (ou diméthyl-2,5 hexane).

Masses molaires atomiques :

- $M(C) = 12 \text{ g mol}^{-1}$ ,
- $M(O) = 16 \text{ g mol}^{-1}$ ,
- $M(N) = 14 \text{ g mol}^{-1}$ ,
- $M(H) = 1 \text{ g mol}^{-1}$ .

## Enthalpies de réaction

### BTS Métiers de l'eau 2003

#### L'acide benzoïque

L'acide benzoïque de formule  $C_6H_5COOH$  est utilisé comme agent conservateur (E 210) dans l'industrie alimentaire. A  $25^\circ C$ , sous une pression de 1 bar, cette espèce se trouve sous forme solide.

1. La combustion complète de l'acide benzoïque donne du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide. Écrire l'équation de cette réaction de combustion.
2. Écrire l'équation de la réaction de formation de l'acide benzoïque à partir des corps simples le constituant.
3. A l'aide des données ci-dessous, en déduire la valeur de l'enthalpie standard de formation de l'acide benzoïque.

Données à  $25^\circ C$

Enthalpies standard de formation

Dioxyde de carbone gazeux :  $\Delta_f H_1^0 = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

Eau liquide :  $\Delta_f H_2^0 = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;

Enthalpie standard de combustion de l'acide benzoïque  $\Delta_{comb} H_3^0 = -3218,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### BTS Peintures, encres et adhésifs 2001

#### Le chrome et ses oxydes

Données.

$\Delta_f H^0$  est supposée indépendante de la température.

Formule	Cr	CrO <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>
Etat	solide	solide	solide	solide	solide	gaz
$\Delta_f H^0$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	0	-590	-1140	0	1700	0

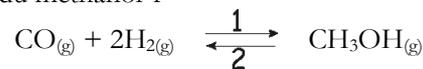
1. Le trioxyde de chrome (VI) est utilisé dans la synthèse des rubis artificiels. On considère la réaction suivante
 
$$4 \text{CrO}_{3(s)} \rightarrow 2 \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)} + 3 \text{O}_{2(g)}$$
 Calculer l'enthalpie standard ( $\Delta_r H$ ) de cette réaction.
2. La réduction de l'oxyde de chrome (III) par l'aluminium métal (aluminothermie) est l'étape clef de la métallurgie du chrome.
 

On précise qu'à l'état solide, les espèces Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont totalement non miscibles.

 Écrire l'équation bilan de la réduction de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oxyde de chrome (III) par l'aluminium.

### BTS Analyses biologiques 2002

On considère la réaction de synthèse du méthanol 1



On dispose des données thermodynamiques suivantes prises à 298 K

- $\Delta_f H^0$  : enthalpie de formation standard.
- $S^0$  : entropie standard.

	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH
$\Delta_f H^0$ en kJ · mol <sup>-1</sup>	-111	0	201
$S^0$ en J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>	198	131	240

- $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

1. Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r H^0$  de la réaction.
2. Calculer la variation d'entropie standard  $\Delta_r S^0$  de cette réaction.
3. Calculer l'enthalpie standard  $\Delta_r G^0$  de cette réaction à 298 K.
4. Chacune des affirmations suivantes est-elle exacte ou fausse ? Justifier.
  - 4.1. La réaction est exothermique dans le sens 1 ;
  - 4.2. La réaction, dans le sens 1, s'accompagne d'une augmentation du désordre du système.
5. Calculer la constante d'équilibre  $K$  à 298 K.  
Quelle conclusion peut-on en tirer quant à l'équilibre ?

**BTS Qualité dans les industries alimentaires et les bio-industries**

La synthèse du méthanol est effectuée en phase gazeuse à  $T = 298\text{K}$ .



On donne les grandeurs standards suivantes à 298 K

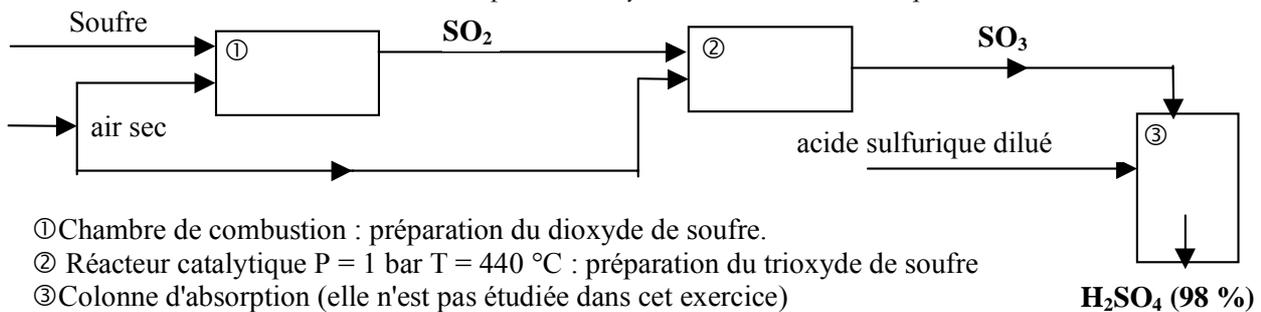
	CO(g)	H <sub>2</sub> (g)	CH <sub>3</sub> OH(g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-110,5	0	-201,2
$\Delta_f G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-137,3	0	-161,9

1. Calculer l'enthalpie standard de la réaction. Cette variation d'enthalpie correspond-elle à une réaction exothermique ou endothermique ?
2. Calculer l'enthalpie libre standard de la réaction.
3. Calculer l'entropie standard de la réaction à  $T = 298\text{ K}$ . Le signe de cette variation est-il conforme à ce que l'on pouvait prévoir a priori ?
4. Calculer la constante d'équilibre thermodynamique  $K(T)$  à  $T = 298\text{ K}$ .
5. Quelle est l'influence sur l'état d'équilibre d'une augmentation de la température ?

Données :  $R = 8,314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

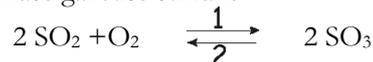
**BTS Contrôle Industriel et Régulation Automatique 2001****Le dioxyde de soufre dans la synthèse de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Schéma simplifié de la synthèse de l'acide sulfurique



- ① Chambre de combustion : préparation du dioxyde de soufre.
- ② Réacteur catalytique  $P = 1\text{ bar}$   $T = 440\text{ }^\circ\text{C}$  : préparation du trioxyde de soufre
- ③ Colonne d'absorption (elle n'est pas étudiée dans cet exercice)

Dans ce réacteur s'établit l'équilibre en phase gazeuse suivant :



Bien que dans la synthèse industrielle le diazote de l'air soit présent dans le mélange nous négligerons son influence dans l'étude de cet équilibre.

1. Écrire l'équation de la combustion du soufre dans le dioxygène.
2. Montrer que la réaction de préparation du trioxyde de soufre, dans le sens 1, est exothermique en calculant la variation d'enthalpie correspondante  $\Delta H^\circ_1$  à  $25\text{ }^\circ\text{C}$

Données : Enthalpies standards de formation à  $25\text{ }^\circ\text{C}$

$$\Delta H^\circ_f(\text{SO}_2) = -295\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta H^\circ_f(\text{SO}_3) = -395\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

3. Quelle est l'influence d'une élévation de température sur le rendement de cet équilibre ?
  - 3.1. Quelle est l'influence d'une élévation de température sur la vitesse de cette réaction ?
  - 3.2. Vos deux conclusions vont-elles dans le même sens ?
4. A la température maintenue constante au cours de la synthèse de SO<sub>3</sub> ( $440\text{ }^\circ\text{C}$ ) la vitesse de la réaction n'est pas suffisante mais pour maintenir un bon rendement on ne peut pas augmenter la température. C'est pourquoi on utilise un catalyseur à base d'oxyde de vanadium.
  - 4.1. Quel est le rôle essentiel d'un catalyseur ? Modifie-t-il le rendement de l'équilibre ?
5. Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_p$  de cet équilibre en fonction des pressions partielles puis son expression en fonction des fractions molaires et de la pression totale.

**BTS Moteurs à combustion interne 2002**

Le GPL-C est constitué d'hydrocarbures possédant 3 et 4 atomes de carbone. Les constituants essentiels sont des alcanes ; il renferme aussi des alcènes.

Nous supposons dans la suite du problème que le GPL-C est constitué uniquement de propane et de butane à raison de 40% en volume de propane gazeux et 60% en volume de butane gazeux.

Données

- Masses molaires atomiques :  $M(\text{C}) = 12 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M(\text{H}) = 1 \text{ g mol}^{-1}$ .
  - Enthalpies standard de formation
    - $\Delta H_f^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}) = -157 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,
    - $\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,
    - $\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}) = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,
  - Chaleur de réaction de la combustion complète du propane à 298 K et à pression standard, l'eau étant à l'état gazeux :  $\Delta H_{298}^\circ(\text{propane}) = -2,02 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,
  - Volume molaire des gaz à 298 K et à pression standard :  $V_m = 24,8 \text{ L}$ .
1. Ecrire la formule développée du butane. Donner la formule semi-développée et le nom de son isomère.
  2. Calculer la chaleur de réaction de la combustion complète d'une mole de butane à 298 K et à pression standard, l'eau étant supposée à l'état gazeux.
  3. A partir de la composition supposée du GPL-C, montrer que la quantité de chaleur dégagée lors de la combustion complète d'un volume de carburant égal au volume molaire des gaz dans les conditions définies dans l'énoncé est de  $2,38 \times 10^3 \text{ kJ}$ .
  4. On veut déterminer le *CEMV* (contenu énergétique du mélange vaporisé) de ce carburant lorsqu'il est injecté à l'état gazeux dans la tubulure d'admission.  
Le *CEMV* représente l'énergie disponible par unité de volume de mélange carburé gazeux ; il se calcule à 25°C sous pression standard et à richesse 1 ; il s'exprime couramment en  $\text{kJ L}^{-1}$ .  
La combustion complète de la quantité de matière de GPL-C envisagée à la question 3. nécessite un volume d'air  $V_{\text{air}} = 695 \text{ L}$ .
    - 4.1. Calculer le *CEMV* en  $\text{kJ L}^{-1}$ .
    - 4.2. Le *CEMV* du GPL-C du commerce vaut  $3,38 \text{ kJ L}^{-1}$ .  
Quel est l'écart relatif en % entre le résultat obtenu au 4.1 et le *CEMV* du commerce ? Conclure.

### BTS Traitement des matériaux 2004

Des tables fournissent l'enthalpie standard de réaction de formation de l'eau liquide  $\Delta_r H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -57 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Afin de vérifier expérimentalement cette valeur, on réalise l'expérience de calorimétrie suivante : Dans un calorimètre, considéré comme quasi-adiabatique, de capacité thermique  $C_{\text{cal}}$  égale à  $50 \text{ J K}^{-1}$ , on mélange 100 mL d'une solution molaire de chlorure d'hydrogène et 100 mL d'une solution molaire d'hydroxyde de sodium.

L'expérience débute à la température ambiante de 20 °C.

À l'intérieur du calorimètre, quand la réaction acide-base est terminée, la température finale de la solution est égale à 26,3 °C.

Par hypothèse et pour simplifier, on considère que la solution obtenue se comporte, au plan thermique, comme 200 mL d'eau pure de capacité thermique massique  $c_{\text{eau}}$  égale à  $4185 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit lors du mélange des solutions et qui conduit à la formation d'une mole d'eau.
2. Donner la signification de l'enthalpie de réaction de formation de l'eau et justifier son signe.
3. Calculer la concentration molaire volumique en chlorure de sodium dans la solution obtenue. En déduire sa concentration massique et comparer cette valeur à la solubilité du chlorure de sodium afin de justifier l'hypothèse simplificatrice.
4. À partir des résultats de l'expérience, calculer l'enthalpie standard de réaction de formation de l'eau liquide.
5. Calculer l'écart relatif entre la valeur expérimentale et celle fournie dans les tables.

### DONNÉES

- Masses molaires atomiques  
 $M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{Cl}} = 35,5 \text{ g mol}^{-1}$ .
- Masse volumique de l'eau liquide  $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$
- Volume molaire à 25 °C et sous 1 bar  $V_m = 24 \text{ L mol}^{-1}$
- Solubilité du chlorure de sodium à 20 °C  $s_{(\text{NaCl})} = 358 \text{ g L}^{-1}$

## Analyse et traitement des eaux

### BTS Industries céramiques 2002

L'adjonction de carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ) dans les produits céramiques rouges, empêche les efflorescences (taches) dues à la présence de sulfate de calcium  $\text{CaSO}_4$  dans ceux-ci.

1. Solubilité du sulfate de calcium  $\text{CaSO}_4$ 
  - 1.1. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du sulfate de calcium dans l'eau ; quelle est l'expression de son produit de solubilité  $K_s$ .
  - 1.2. En négligeant la basicité de l'ion sulfate, déterminer la solubilité du sulfate de calcium.

Données :  $K_s(\text{CaSO}_4) = 10^{-4,62}$ .

### 2. Dosage des ions calcium

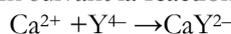
On supposera que l'élément calcium provient uniquement de la présence de sulfate de calcium.

On prélève 100,0 g d'un mélange d'argile auquel on ajoute un volume  $V_1 = 500,0$  mL d'eau. On agite l'ensemble afin de pouvoir considérer que tout le sulfate de calcium présent dans l'argile est passé en solution sous forme de sulfate de calcium en ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution. On filtre la solution précédente et on récupère un volume  $V_2 = 100,0$  mL de filtrat que l'on dose avec de l'EDTA de concentration  $C = 1,0 \times 10^{-2}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$  en milieu tamponné à  $pH = 12$  en présence d'un indicateur coloré.

2.1. Donner les propriétés d'une solution tampon.

2.2. L'EDTA est un tétraacide noté  $\text{H}_4\text{Y}$  dont les  $pK_a$  successifs sont : 2,0 ; 2,7 ; 6,2 ; 10,3.

Donner les domaines de prédominance de l'EDTA en fonction du  $pH$  et justifier qu'il s'agit bien de l'espèce  $\text{Y}^{4-}$  de l'EDTA qui réagit avec l'ion calcium suivant la réaction suivante



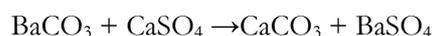
2.3. L'équivalence est repérée pour un volume d'EDTA versé égale à  $V_E = 15,7$  mL.

2.3.1. Calculer la concentration des ions calcium dans le filtrat.

2.3.2. Déterminer la quantité de matière de sulfate de calcium contenue dans 100 g d'argile.

2.3.3. Vérifier que, pratiquement, tout le sulfate de calcium présent dans l'argile est dissout comme cela a été précisé dans le protocole opératoire.

2.4. Afin d'éliminer le sulfate de calcium contenu dans l'argile, on ajoute du carbonate de baryum et le bilan de la réaction totale s'écrit :



Déterminer la quantité de matière ainsi que la masse de carbonate de baryum à ajouter à 100,0 g d'argile pour réaliser cette opération.

Données

Masses atomiques molaires :  $M(\text{Ba}) = 137,0$  g  $\cdot$  mol $^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16,0$  g  $\cdot$  mol $^{-1}$  ;  $M(\text{C}) = 12,0$  g  $\cdot$  mol $^{-1}$

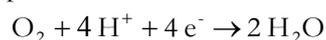
### BTS Contrôle Industriel et Régulation Automatique 2000

#### Mesure de la DCO d'une eau usée

Les matières organiques rejetées dans les effluents liquides par les particuliers et les entreprises sont responsables de la baisse du taux de dioxygène contenu dans l'eau, car elles consomment du dioxygène pour leur oxydation.

Pour estimer la teneur en ces matières, on procède à une oxydation par voie chimique. La D.C.O. est le résultat exprimé en mg de dioxygène nécessaire à l'oxydation d'un litre d'effluent.

La demi équation d'oxydoréduction correspondant à la réduction du dioxygène est :



On porte à ébullition pendant une heure un mélange contenant 10,00 cm $^3$  de l'eau à analyser et 5,00 cm $^3$  de solution de dichromate de potassium de concentration 0,060 mol  $\cdot$  L $^{-1}$ . On y a ajouté l'acide nécessaire à la réaction, ainsi qu'un catalyseur, sans modifier le volume de 15,00 cm $^3$ .

On mesure alors par une méthode spectrophotométrique la concentration de dichromate restant. On trouve 0,016 mol  $\cdot$  L $^{-1}$ .

1. Ecrire la demi équation d'oxydoréduction mettant en jeu le couple  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ .

- Déterminer la concentration initiale du dichromate dans le mélange à ébullition.
  - Déterminer la quantité de matière de dichromate ayant réagi.
  - En comparant les demi équations relatives aux couples  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$  et  $\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$ , montrer que si il faut  $n$  moles de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  pour oxyder une quantité de matière réductrice de l'eau étudiée, il faudrait  $\frac{3n}{2}$  moles de dioxygène.
  - En déduire la DCO de l'eau étudiée.
- Donnée : masse molaire de l'oxygène :  $M(\text{O}) = 16 \text{ g mol}^{-1}$ .

### BTS Hygiène propreté environnement 2001

Sur l'étiquette endommagée d'une bouteille d'eau minérale gazeuse, les valeurs des concentrations massiques en ions sont données dans le tableau suivant.

Les valeurs concernant les ions calcium et chlorure ne sont plus lisibles.

Cation	Sodium $\text{Na}^+$	Potassium $\text{K}^+$	Calcium $\text{Ca}^{2+}$	Magnésium $\text{Mg}^{2+}$
concentration massique en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1265	71	?	9
Anion	Hydrogéno- carbonate $\text{HCO}_3^-$	Chlorure $\text{Cl}^-$	Sulfate $\text{SO}_4^{2-}$	Nitrate $\text{NO}_3^-$
concentration massique en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	3245	?	129	2

Pour retrouver les valeurs manquantes, on procède à deux dosages

- un dosage par précipitation pour déterminer la concentration massique en ions chlorure ;
- un dosage complexométrique pour déterminer la concentration molaire  $[\text{M}^{2+}]$  (concentration molaire totale en ions calcium et magnésium de l'eau étudiée) pour en déduire la concentration massique en ions calcium.

- Pour déterminer la concentration massique en ions chlorure de cette eau, on utilise la méthode de Mohr
  - on introduit dans une burette graduée une solution aqueuse de nitrate d'argent,  $\text{AgNO}_3$ , de concentration  $C_0 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  ;
  - dans un erlenmeyer, on verse 50 mL de l'eau minérale gazeuse et quelques gouttes d'une solution aqueuse de chromate de potassium,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .
  - on verse progressivement la solution de nitrate d'argent dans l'erlenmeyer, les ions argent précipitent avec les ions chlorure. Lorsque cette réaction est terminée, on observe l'apparition d'un précipité rouge de chromate d'argent, qui marque la fin du dosage.
    - 1.1. écrire l'équation bilan du dosage ;
    - 1.2. le précipité de chromate d'argent apparaît après avoir versé un volume  $V_B = 6,4 \text{ mL}$  de la solution de nitrate d'argent. Calculer la concentration molaire en ions chlorure dans cette eau ;
    - 1.3. en déduire la concentration massique en ions chlorure dans cette eau.
- Afin de calculer la valeur de la concentration molaire  $[\text{M}^{2+}]$ , on procède de la manière suivante
  - dans une burette graduée, on introduit une solution d'EDTA, de concentration  $C_1 = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Dans les conditions du dosage, on notera l'EDTA par  $\text{Y}^{4-}$ .
  - dans un erlenmeyer, on verse 50 mL de l'eau minérale gazeuse, quelques gouttes de noir ériochrome T (NET), et on ajoute une solution tampon de  $\text{pH} = 10$ , pour obtenir un milieu basique.
  - dans l'erlenmeyer, on verse progressivement la solution d'EDTA, jusqu'au virage de l'indicateur coloré NET qui marque la fin de la réaction.
    - 2.1. écrire l'équation bilan du dosage des ions  $\text{M}^{2+}$  par l'EDTA, sachant qu'il se forme un complexe noté  $\text{MY}^{2-}$  ;
    - 2.2. le volume d'EDTA versé pour atteindre l'équivalence est:  $V_e = 13,1 \text{ mL}$ . Calculer la concentration molaire  $[\text{M}^{2+}]$  ;
    - 2.3. en déduire la concentration massique en ions calcium dans cette eau minérale.

Données : Masses molaires atomiques

$$M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g mol}^{-1} \quad M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g mol}^{-1}$$

**BTS Domotique 2003**

On se propose de déterminer l'alcalinité d'une eau industrielle. Pour ceci on réalise le dosage pHmétrique de 50 mL d'eau par une solution d'acide chlorhydrique telle que  $[H_3O^+] = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Les résultats des différentes mesures ont permis de tracer la courbe ci-jointe. On admettra que l'alcalinité était due à la seule base faible  $HCO_3^-$  (ion hydrogène-carbonate ou ion bicarbonate).

- Déterminer graphiquement
  - Les coordonnées du point d'équivalence.
  - Déterminer le  $pK_a$  du couple acide/base conjuguée concerné. On rappelle que  $pK_a = pH$  à la demi-neutralisation.
- Ecrire l'équation de la réaction de dosage puis calculer  $[HCO_3^-]$  en  $\text{mol} \cdot L^{-1}$  puis en  $\text{g} \cdot L^{-1}$ .
- Le titre alcalimétrique complet (T.A.C) d'une eau s'exprimant par le même nombre que le volume exprimé en mL d'une solution acide telle que  $[H_3O^+] = 0,02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  nécessaire pour doser 100 mL d'eau, déterminer le TAC de l'eau étudiée.

Données

$$m_H = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

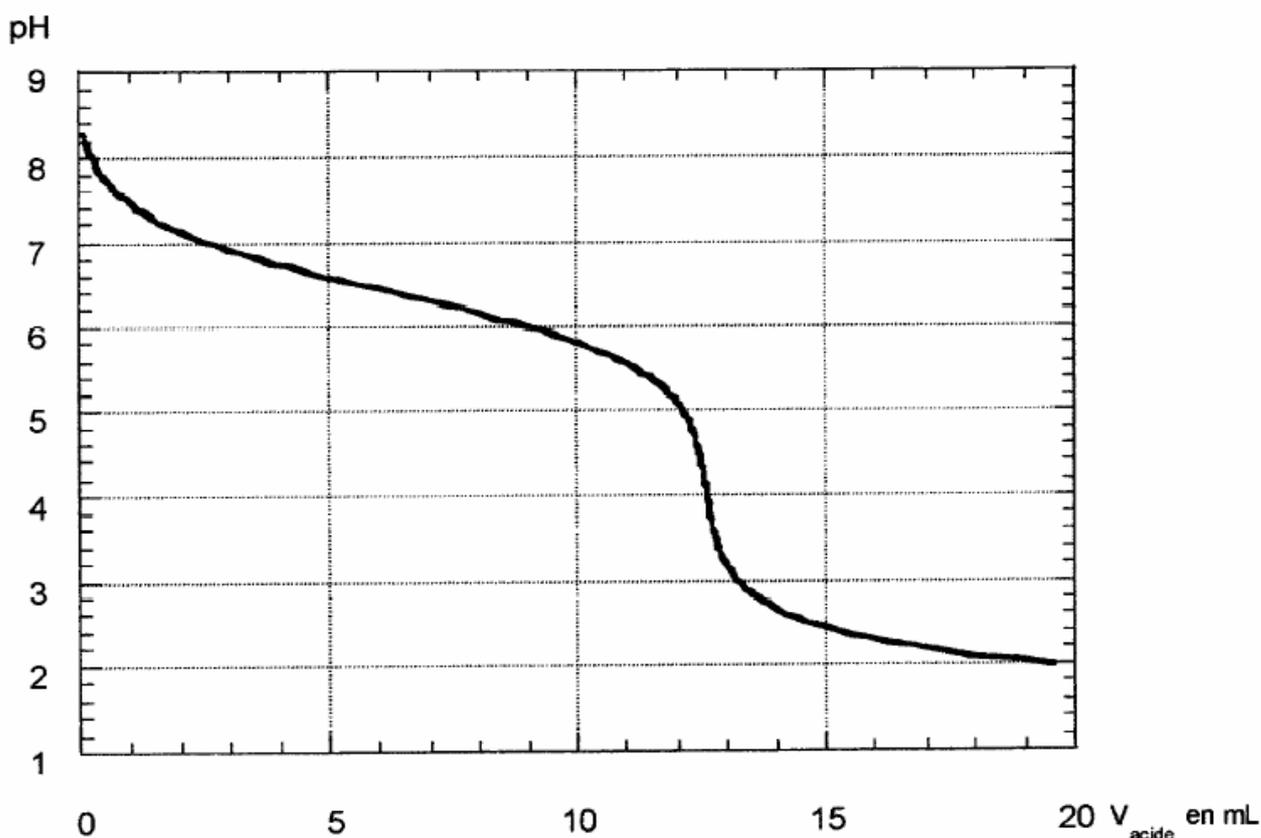
$$m_O = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_C = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On donne les couples acide-base  $H_3O^+/H_2O$  ;  $H_2O, CO_2/HCO_3^-$ ;  $H_2O/OH^-$

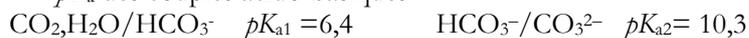
**Document à compléter et à rendre.**

**Dosage de l'alcalinité d'une eau par une solution chlorhydrique  
à 0.1 mol/L**

**BTS Hygiène Propreté Environnement 2000**

On donne:

- $pK_a$  des couples acido-basiques



- zone de virage du vert de bromocrésol-rhodamine (B.C.R.) : 3,8-5,4

Le B.C.R. a une teinte jaune pour  $pH \leq 3,8$  et une teinte bleue pour  $pH \geq 5,4$ .

- masses molaires atomiques (en  $g \cdot mol^{-1}$ ) :  $M(H) = 1$        $M(C) = 12$        $M(O) = 16$

*Données et définitions préalables*

- L'alcalinité d'une eau est principalement due à la présence d'ions carbonate  $CO_3^{2-}$  et d'ions hydrogénocarbonate  $HCO_3^-$ . Elle est déterminée par dosage avec un acide fort.
- Le titre alcalimétrique complet (T.A.C.) d'une eau minérale est le nombre représentant le volume de monoacide fort (en mL) de concentration égale à  $0,020 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  nécessaire pour doser 100 mL de cette eau en présence de (B.C.R.).

1. Représenter, sur un axe gradué en  $pH$ , les domaines de prédominance des trois espèces chimiques  $CO_3^{2-}$ ;  $CO_2, H_2O$ ;  $HCO_3^-$  présentes dans un échantillon d'eau minérale. Quelle propriété chimique possède une espèce chimique telle que  $HCO_3^-$ ?
2. La mesure du  $pH$  d'un échantillon de l'eau minérale étudiée donne :  $pH = 7,2$ . Calculer le rapport des concentrations  $[CO_3^{2-}]$ ,  $[HCO_3^-]$  dans cette eau. Conclure.
3. Dosage des ions hydrogénocarbonate contenus dans cette eau minérale  
On prélève 50 mL d'eau minérale que l'on dose par une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $0,020 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  en présence de B.C.R.. Pour atteindre l'équivalence, il faut verser 14,8 mL de la solution acide.
  - 3.1. Faire un schéma détaillé du montage.
  - 3.2. Écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage.
  - 3.3. Calculer la concentration molaire, puis la concentration massique (en  $mg \cdot L^{-1}$ ) des ions hydrogénocarbonate dans cette eau minérale.
  - 3.4. Quelle est la valeur du T.A.C. de l'eau minérale

### ***BTS Communication graphique 2000***

La dureté de l'eau est un paramètre important des qualités de l'eau de mouillage.

*A - Définitions*

La dureté est une propriété d'une eau qui renferme des ions  $Ca^{2+}$  et/ou  $Mg^{2+}$ . Elle est proportionnelle à la quantité d'ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  présents dans cette eau. La dureté se mesure par le titre (ou degré) hydrotimétrique, noté TH.

$$TH = n \text{ lorsque } [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] = n \times 10^{-4} \cdot mol \cdot L^{-1}.$$

L'un des composants,  $Ca^{2+}$  ou  $Mg^{2+}$ , peut être absent dans l'eau considérée.

*Données :*

- Masses molaires en grammes par mole  
Ca : 40      C : 12      O : 16      Mg : 24,3.

*B - Questions*

1. Selon la norme française, un degré de dureté de l'eau correspond à 10 milligrammes par litre en carbonate de calcium ( $Ca^{2+} + CO_3^{2-}$ ).  
D'après cette norme, et en utilisant les données ci-dessus, calculer alors à quelle quantité de matière d'ions  $Ca^{2+}$  par litre d'eau correspond un degré de dureté. Montrer que ce résultat est équivalent à la définition donnée dans la partie A pour une eau ne contenant pas d'ions  $Mg^{2+}$ .
2. L'étiquette d'une bouteille d'eau minérale indique  $Ca^{2+} : 467 \text{ mg} \cdot L^{-1}$  et  $Mg^{2+} : 84 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ . Transformer ces indications en  $mol \cdot L^{-1}$ .  
Calculer la dureté totale de cette eau.

### ***BTS Fluides Energies Environnement 2002***

Dans une station de traitement d'eau, on trouve, parmi d'autres, deux réserves d'eau pour lesquelles on a procédé à quelques analyses.

Pour la réserve N°1, de volume  $V_1 = 750 \text{ m}^3$ , les concentrations volumiques massiques en ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  sont respectivement  $t_1(Ca^{2+}) = 80,2 \text{ mg} \cdot L^{-1}$  et  $t_1(Mg^{2+}) = 36,5 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ .

Pour la réserve N°2, de volume  $V_2 = 1000 \text{ m}^3$ , la concentration volumique massique de l'ion  $Ca^{2+}$  est  $20,1 \text{ mg} \cdot L^{-1}$  et celle de l'ion  $Mg^{2+}$  est  $12,2 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ .

*Rappel :* Relation donnant le titre hydrotimétrique total (ou dureté)

$$T.H = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$$

(en °F) (en °F) (en °F)

1. Pour la réserve N°1, calculer

- 1.1. les concentrations molaires des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  notées respectivement  $[\text{Ca}^{2+}]_1$  et  $[\text{Mg}^{2+}]_1$  ;
- 1.2. le titre hydrotimétrique total exprimé en degrés français noté  $T.H_1$ .
2. Pour la réserve N°2
  - 2.1. Calculer les concentrations molaires des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  notées respectivement  $[\text{Ca}^{2+}]_2$  et  $[\text{Mg}^{2+}]_2$ .
  - 2.2. Vérifier que le titre hydrotimétrique total exprimé en degrés français noté  $T.H_2$  vaut :  $10,0^\circ\text{F}$ .
3. Dans un réservoir dont le volume le permet, on procède au mélange de ces deux réserves d'eau.
  - 3.1. Calculer les nouvelles concentrations molaires des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  dans le mélange.
  - 3.2. En déduire le titre hydrotimétrique total exprimé en degrés français du mélange.

Données:

$M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Mg}) = 24,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

### BTS Industries papetières 2002

Les questions 1, 2, 3, 4, 5 sont indépendantes.

On se propose d'analyser quelques caractéristiques de l'eau d'un forage pour son utilisation dans le process papetier.

On donne ci-dessous la composition ionique de cette eau (ions principaux seulement)

ion	$\text{K}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$
concentration massique (en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	20	126	125	30	165		156
concentration molaire (en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	0,51	5,48	3,12	1,23	2,70	3,80	4,40

Cette eau a un pH voisin de 7,3.

1. On donne les masses molaires atomiques du soufre et de l'oxygène  $M(\text{S}) = 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1.1. Calculer la concentration massique en ions sulfate de cette eau.

1.2. Vérifier qu'aux incertitudes près ces concentrations vérifient la loi d'électroneutralité de la solution.

Les ions des colonnes grisées n'interviennent plus dans la suite du problème.

2. L'ion hydrogencarbonate est un ampholyte appartenant aux deux couples  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$  et  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  de  $pK_a$  respectivement  $pK_{a1} = 6,3$  et  $pK_{a2} = 10,3$ .

On pourra considérer que  $\text{H}_2\text{CO}_3$  représente ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) c'est à dire le dioxyde de carbone dissous dans l'eau.

Déduire de la concentration en hydrogencarbonate de cette eau la concentration en  $\text{CO}_2$  dissous.

3. On définit la dureté d'une eau par la concentration totale en ions calcium et magnésium. Cette dureté est mesurée en France par le degré hydrotimétrique français (en  $^\circ\text{TH}$ ) égal à dix fois cette concentration exprimée en  $\text{mmol/L}$ .

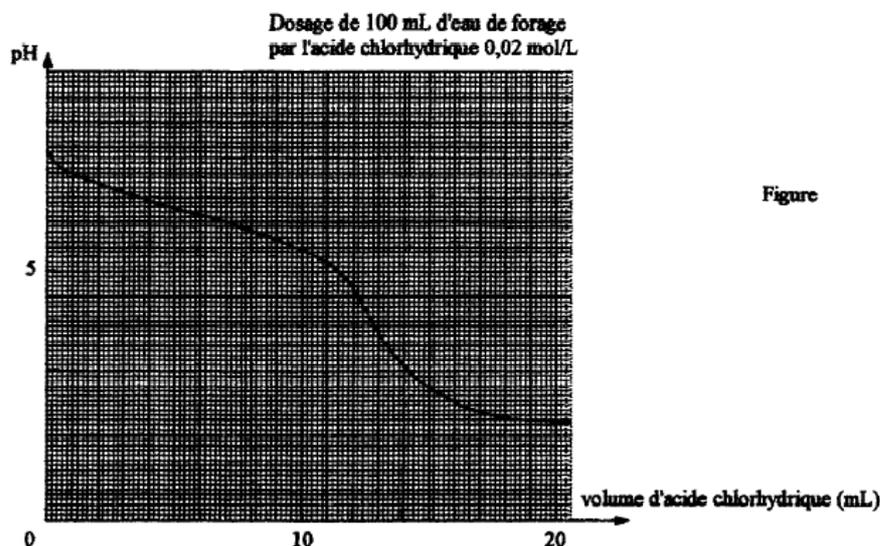
Une eau est considérée comme dure si son degré hydrotimétrique est supérieur à 30.

3.1. Calculer le degré hydrotimétrique de cette eau.

3.2. Quel est le risque industriel le plus fréquemment rencontré lors de l'utilisation d'une eau dure ?

4. On dose  $V = 100 \text{ mL}$  de cette eau par de l'acide chlorhydrique de concentration  $C_a = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (il s'agit de la mesure du titre alcalimétrique total).

On obtient la courbe représentée sur la figure



- 4.1. Quelle espèce a-t-on dosée ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction de cette espèce avec l'acide fort utilisé  
En utilisant le document-réponse :
- 4.2. Justifier la valeur du  $pH$  obtenue à la demi-équivalence.
- 4.3. Calculer la concentration de l'espèce dosée. Est-elle conforme aux données de cette eau ?
5. Pour diminuer la dureté de cette eau on souhaite précipiter les ions  $Mg^{2+}$  sous forme d'hydroxyde. Pour cela on ajoute à cette eau une base forte (NaOH).  
Le produit de solubilité  $K_s$  de  $Mg(OH)_2$  est tel que:  $pK_s = 11$ .  
A partir de quel  $pH$  les ions magnésium commencent-ils à précipiter ?

### BTS Métiers de l'eau 2000

Dans certaines régions, les eaux naturelles sont très chargées en fer "dissous" ce qui leur donne un goût désagréable. Le fer peut être éliminé en transformant les espèces solubles en composés insolubles qui pourront être filtrés.

Données à 25°C (pour l'ensemble de l'exercice)

- Produit de solubilité de  $Fe(OH)_2$  :  $K_{s1} = 10^{-15}$
- Produit de solubilité de  $Fe(OH)_3$  :  $K_{s2} = 10^{-37}$
- Produit ionique de l'eau :  $pK_e = 14$ .
- $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,77$  V
- $E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}^0 = 1,33$  V.
- $\frac{R.T}{F} \ln(x) = 0,06 \log(x)$  où  $\ln$  : logarithme népérien.

1. Une eau contient des ions  $Fe^{2+}$  et des ions  $Fe^{3+}$  à la même concentration  $10^{-5}$  mol·L<sup>-1</sup>. Calculer le pH de début de précipitation de chacun des deux ions.
2. Une eau naturelle a un pH compris entre 6 et 7. Peut-elle contenir du fer "dissous" ? Si oui, sous quelle forme ?
3. Pour obtenir une précipitation en milieu neutre, il est indispensable de transformer  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$ .  
On utilise pour cette oxydation l'ion dichromate  $Cr_2O_7^{2-}$  qui est réduit en ion chrome (III)  $Cr^{3+}$ .
  - 3.1. Ecrire l'équation bilan de cette réaction.
  - 3.2. Calculer sa constante d'équilibre, conclure.

### BTS Métiers de l'eau 1999

#### Interaction du chlore avec les matières polluantes lors du traitement d'une eau brute.

Le chlore, sous l'une de ses formes, peut réagir avec les polluants pour donner des composés tels que les chloramines ou les halogénoalcanes.

1. Les chloramines donnent un mauvais goût à l'eau et peuvent perturber le traitement. Elles se forment par action de l'acide hypochloreux HClO sur l'ammoniac ou sur une amine par réaction de substitution.  
Ecrire l'équation de réaction de HClO avec l'éthanamine.
2. Les halogénoalcanes sont toxiques. Ils peuvent se former par action du dichlore sur les alcanes.
  - 2.1. Ecrire les formules des produits obtenus par monochloration du propane. Donner leurs noms.
  - 2.2. Les halogénoalcanes peuvent réagir avec l'ammoniac pour donner des amines. Ecrire l'équation de réaction d'un des halogénoalcanes précédents avec l'ammoniac. Donner le nom du composé obtenu. A-t-il un caractère acide ou basique ? Pourquoi ?

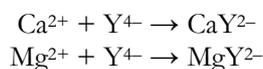
### BTS Domotique 2004

La dureté totale d'une eau dépend de la concentration en ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$ . Cette concentration, notée  $C$ , est exprimée en millimoles par litre (mmol·L<sup>-1</sup>).

Le titre hydrotimétrique français TH est alors donné par  $TH = 10 \times C$  ; TH s'exprime en °Français.

Les eaux courantes ont un titre hydrotimétrique inférieur à 50. Quand une eau à un titre hydrotimétrique élevé (supérieur à 30) elle est qualifiée de dure.

Le dosage des ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  s'effectue par une solution d'EDTA symbolisé par  $Y^{4-}$  en milieu basique selon les équations de réactions suivantes



La fin du dosage est repérée grâce à la présence de noir ériochrome qui donne une coloration violette en présence des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  et prend une teinte bleue lorsque les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sont en totalité sous forme  $\text{CaY}^{2-}$  et  $\text{MgY}^{2-}$ .

On dose  $V = 50 \text{ cm}^3$  d'une eau du robinet par une solution d'EDTA à  $C_1 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'équivalence est obtenue après avoir versé  $V_1 = 12,8 \text{ cm}^3$  d'EDTA.

1. Quelle est la couleur de la solution en fin de dosage ?
2. Quelle est la concentration  $C$  de la solution ?
3. Quelle est le titre hydrotimétrique de cette eau? Que peut-on en conclure
4. La feuille d'analyse d'eau fournie par la mairie donne les concentrations suivantes  $[\text{Ca}^{2+}] = 72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{Mg}^{2+}] = 18,6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

Ces données sont-elles compatibles avec la valeur de  $C$  trouvée à la question 2 ?

Données : Ca : 40,1      Mg: 24,3 (masses molaires en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

### ***BTS Industries céramiques 2004***

#### **Dosage complexométrique des ions $\text{Ca}^{2+}$ contenus dans une solution.**

Pour ce dosage on dispose d'une solution mère d'EDTA de concentration  $C = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  Pour obtenir la solution titrante, il faut diluer la solution mère d'EDTA.

1. On souhaite préparer 100 mL de solution fille de concentration molaire  $C' = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
  - 1.1. Quel volume de solution mère faut-il prélever ?
  - 1.2. Préciser le matériel utilisé pour réaliser cette dilution.
2. Le  $pH$  de la solution obtenue est tel que la formule simplifiée de l'EDTA peut s'écrire  $\text{Y}^{4-}$ .  
Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  forment avec les ions  $\text{Y}^{4-}$  un complexe constitué d'un atome central et d'un ligand  
Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
3. La prise d'essai est constituée de 100 mL de la solution contenant les ions  $\text{Ca}^{2+}$  Le volume équivalent du dosage est  $V_{\text{eq}} = 20 \text{ mL}$ .
  - 3.1. Calculer la concentration des ions  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution.
  - 3.2. En déduire son titre massique.

Données

Masse molaire atomique:  $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

### ***BTS Métiers de l'eau 2003***

Voir p 42

## Chimie industrielle et sécurité

### BTS Productique textile 2003

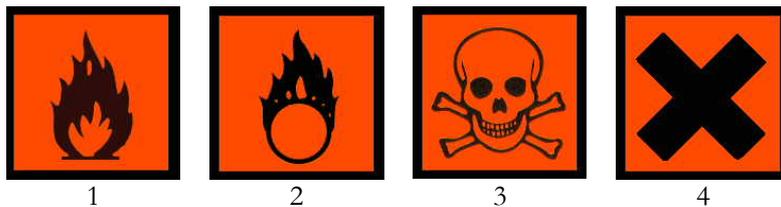
#### Évaluation des risques en chimie

Les quatre parties de cet exercice sont indépendantes

Dans une entreprise d'objets, métalliques de décoration, on utilise une solution d'acide chlorhydrique pour décaper les objets métalliques. Une solution de sulfure de sodium permet ensuite de leur appliquer un brunissage décoratif.

#### 1. Symboles de danger

Sur les étiquettes des emballages de certains produits chimiques, on trouve des symboles de danger. Indiquer la signification des quatre symboles représentés ci-dessous et repérés par un chiffre.



#### 2. Décapage

À la fin de chaque journée de travail, un ouvrier verse une dose d'acide chlorhydrique concentré à 35% dans le bain décapant pour lui redonner sa concentration initiale.

2.1. Utiliser les documents fournis en annexe pour répondre aux questions posées.

Quel est le danger principal de ce produit ?

Relever les codes de phrases de risques.

Quels sont les conseils de prudence à observer ?

2.2. Une journée de décapage fait disparaître 50 moles d'acide. Quel volume d'acide à 35% l'ouvrier doit-il verser pour que le bain reprenne sa concentration initiale ?

Données

La densité de l'acide chlorhydrique à 35% a pour valeur  $d = 1,18$ . Le pourcentage indiqué (35%) est un pourcentage en masse.

Masses molaires atomiques en  $\text{g mol}^{-1}$  :  $M(\text{H}) = 1,0$      $M(\text{Cl}) = 35,5$

#### 3. Brunissage

De la même façon, l'ouvrier remet à concentration initiale le bain de sulfure de sodium, tous les soirs, en y dissolvant 9,3 kg de sulfure de sodium octahydraté de formule  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ .

3.1. Utiliser les annexes jointes pour répondre à la question posée.

Quel problème peut-il survenir dans cet atelier ?

3.2. Calculer la quantité (en mol) de sulfure de sodium introduite chaque soir dans le bain

Données

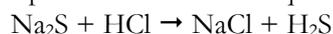
Masses molaires atomiques en  $\text{g mol}^{-1}$

$M(\text{H}) = 1,0$      $M(\text{Na}) = 23,0$      $M(\text{S}) = 32,0$      $M(\text{O}) = 16,0$

#### 4. Les conséquences d'une fausse manœuvre

Involontairement, l'ouvrier introduit les 9,3 kg de sulfure de sodium dans la cuve de décapage. Il se dégage pendant toute la nuit du sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$ . Il se forme en même temps du chlorure de sodium.

4.1. Équilibrer l'équation-bilan proposée pour la réaction chimique qui se produit



4.2. Calculer la quantité (en mol) de sulfure d'hydrogène formée, puis le volume de gaz correspondant.

Donnée

Volume molaire dans les conditions de l'expérience :  $24 \text{ L mol}^{-1}$ .

4.3. Le volume du local est de  $1000 \text{ m}^3$ , calculer la concentration du gaz polluant. On l'exprimera d'abord sous la forme d'un pourcentage en volume, puis en ppm (parties par million).

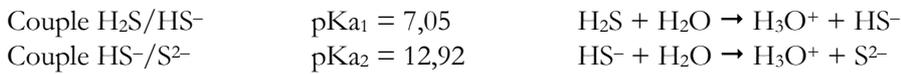
4.4. Que peut-on dire de l'atmosphère de l'atelier au matin, est-elle explosive, toxique Si l'atmosphère est toxique, préciser le risque encouru.

5. A propos du sulfure d'hydrogène

Le sulfure d'hydrogène est soluble dans l'eau. Sous une pression de un bar, on peut dissoudre 0,1 mole de sulfure d'hydrogène dans un litre d'eau. La concentration d'une solution saturée de sulfure d'hydrogène est donc  $C = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Calculer le  $pH$  d'une solution saturée de sulfure d'hydrogène. On négligera la seconde dissociation, ce qui revient à le considérer comme un monoacide faible de  $pK_a$  égal à 7,05.

Données



**Annexe**

L'étiquette d'une préparation dangereuse est un support d'information. Les phrases de risques (lettre R) précisent la voie de pénétration dans l'organisme ou le mode d'action d'une ou plusieurs substances Les phrases de sécurité (lettre S) indiquent les conseils de prudence à observer et les mesures de sécurité à respecter.



ACIDE CHLORHYDRIQUE  
35%  
(Chlorure d'hydrogène en solution)

**C Corrosif**

R34 - Provoque des brûlures.

R37 - Irritant pour les voies respiratoires

S26 - En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

S36 - Porter des vêtements appropriés.

S37 - Porter des gants appropriés.

S39 - Porter un appareil de protection des yeux et du visage.

S45 - En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin



SULFURE DE SODIUM  
 $Na_2S, 8 H_2O$

**C Corrosif**

R31 - Au contact d'un acide, dégage un gaz toxique.

R34 - Provoque des brûlures.

S26 - En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

S45 - En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin.



SULFURE D'HYDROGÈNE  
 $H_2S$

**T+**



**F+**

R12 - Extrêmement inflammable.

R26 - Toxique par inhalation.

S7/9 - Conserver le récipient bien fermé et dans un endroit bien ventilé.

S 16 - Conserver à l'écart de toute flamme ou source d'étincelle - Ne pas fumer.

S45 - En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin.

*Autres données relatives au sulfure d'hydrogène*

Limites d'explosibilité exprimées en pourcentage volumique

Limite inférieure : 4

Limite supérieure : 46

Valeur limite d'exposition: 10 ppm

Toxicité

10 000 ppm : mortel

500 ppm : perte de connaissance

100 ppm : irritation des muqueuses oculaires et respiratoires

ppm est l'abréviation de partie par million, 1 % correspond à  $10^4$  ppm.

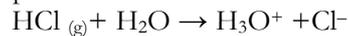
## ***BTS Contrôle Industriel et Régulation Automatique 2002***

### **A propos de l'acide chlorhydrique**

#### Données :

- à 25°C: produit ionique de l'eau:  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$  ;
- Masses molaires atomiques: H = 1,0 g mol<sup>-1</sup> ; Na = 23,0 g mol<sup>-1</sup> ; S = 32,0 g mol<sup>-1</sup>
- Dimensions de l'atelier:  $L = 5,0$  m ;  $l = 4,0$  m ;  $b = 2,5$  m
- Volume molaire = 24 L mol<sup>-1</sup> dans les conditions de l'atelier
- Limites d'explosivité du sulfure d'hydrogène dans l'air (% en volume)  
inférieure  $LIE = 4$  ; supérieure  $LSE = 46$

1. Une solution d'acide chlorhydrique est obtenue par dissolution dans l'eau du chlorure d'hydrogène. L'équation bilan de la réaction correspondante est



1.1. Le chlorure d'hydrogène est un acide fort dans l'eau. Justifier les deux termes de cette affirmation.

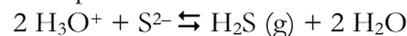
1.2. Une solution d'acide chlorhydrique a un pH égal à 2,1 à 25°C. Calculer sa concentration molaire  $C$ .

Le calcul sera justifié.

2. Dans un atelier de fabrication d'objets métalliques, on procède au décapage du métal dans une cuve (C1) remplie d'acide chlorhydrique dilué puis au brunissage décoratif dans une cuve (C2), installée à côté de C1 et contenant une solution aqueuse de sulfure de sodium. Afin de renouveler le contenu de la cuve C2, tous les soirs un opérateur y ajoute 1 300 g de sulfure de sodium (Na<sub>2</sub>S) .

2.1. Quelle précaution nécessite la dilution d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée ? Justifier la réponse.

2.2. Un soir, l'opérateur se trompe et ajoute le sulfure de sodium dans la cuve C1. Il se produit une réaction chimique avec dégagement de sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) qui est un composé polluant et dangereux. L'équation bilan correspondante est



2.3. Montrer que cette réaction est une réaction acide-base. Nommer les couples intervenant.

2.4. En supposant que tout le sulfure de sodium ajouté réagit, calculer le volume de sulfure d'hydrogène dégagé.

2.5. En déduire le pourcentage en volume de sulfure d'hydrogène dans l'atelier.

2.6. Justifier l'existence de deux limites d'explosivité pour un composé et préciser si l'atmosphère de l'atelier sera explosive.