



Test de chimie

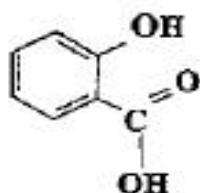
Présenter le travail avec un souci d'ordre et de soin.

L'utilisation de la calculatrice est autorisée.

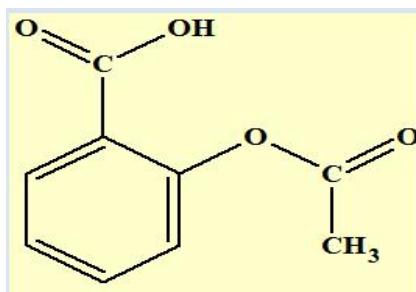
Exercice I : L'acide salicylique (25 pts)

1 – Réaction de préparation de l'aspirine

L'acide salicylique est un solide blanc dont la formule semi-développée est donnée ci-dessous :



On pourrait faire réagir un mélange équimolaire d'acide salicylique et d'un acide carboxylique A pour obtenir de l'acide acétylsalicylique (aspirine) dont la formule semi-développée est donnée ci-dessous :



1. Recopier les formules données ci-dessus, encadrer les groupes caractéristiques et préciser pour chacun la famille qu'il caractérise. (3,5 pts)
2. Donner la formule semi-développée et le nom de l'acide A. (1 pt)
3. Comment s'appelle la réaction de préparation de l'aspirine à partir de l'acide salicylique ? Quelles sont ses caractéristiques ? (2 pts)
4. Comment peut-on, sans changer la nature des réactifs et le dispositif expérimental, améliorer le rendement de cette transformation ? (1,5 pts)

2 – Simulation du titrage d'une solution d'acide salicylique

L'acide salicylique est un acide réagissant de façon limitée avec l'eau. Sa formule sera notée AH. On simule le titrage d'un volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide salicylique de concentration C_A par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$) de concentration $C_B = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le document ci-après est le résultat de la simulation. Le logiciel a permis la représentation simultanée :

- de la variation du pH en fonction du volume de soude versé au cours du titrage (courbe 1) (*attention, sur la figure, l'échelle des pH est à droite*).
- des variations des concentrations molaires (en mmol.L^{-1}) de l'acide AH et de sa base conjuguée A^- (courbes 2 et 3) en fonction du volume de soude versé.

1. Ecrire l'équation de la réaction support du titrage. (1 pt)
2. Déterminer graphiquement le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence en expliquant la méthode utilisée. (2 pts)
3. En déduire la concentration C_A de la solution d'acide salicylique. (2 pts)
4. Identifier l'espèce (AH ou A^-) qui correspond à la courbe 3, en justifiant l'évolution de sa concentration au cours du titrage. (2 pts)
5. Pour $V_B = 0$, déterminer graphiquement les concentrations molaires de l'acide salicylique $[\text{AH}]_0$ et de sa base conjuguée $[\text{A}^-]_0$. En déduire le pourcentage p de molécules d'acide salicylique qui se sont transformées en A^- par rapport aux molécules initialement introduites. (2 pts)
6. Donner l'expression de la constante d'acidité du couple $\text{AH}_{(\text{aq})} / \text{A}^-_{(\text{aq})}$. (1 pt)
7. Quelle relation a-t-on entre les concentrations $[\text{AH}]$ et $[\text{A}^-]$ quand $\text{pH} = \text{p}K_A$? (2 pts)
8. A partir de l'ensemble des courbes, déterminer le $\text{p}K_A$ du couple $\text{AH}_{(\text{aq})} / \text{A}^-_{(\text{aq})}$. (2 pts)
9. Déterminer graphiquement le pH du mélange pour $V_B = 15 \text{ mL}$. En déduire le taux d'avancement final de la réaction sachant que le produit ionique de l'eau à 25°C est $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$. (3 pts)

Exercice II : Le chrome sous différentes formes (15 pts)

L'élément chrome peut présenter divers états d'oxydation, les principaux étant Cr(0), Cr(III) et Cr(VI). Selon l'état du chrome, il existe différents procédés pour produire et utiliser celui-ci.

Données:

Couples oxydant/réducteur mis en jeu : $\text{H}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_{(\text{g})}$ et $\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})} / \text{Cr}_{(\text{s})}$

Charge d'une mole d'électrons (Faraday) : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Masse molaire atomique du chrome : $M(\text{Cr}) = 52 \text{ g.mol}^{-1}$

$\text{p}K_a$ à 25°C des couples acido-basiques mis en jeu :

$$\text{p}K_{a1} (\text{HCrO}_4^- / \text{CrO}_4^{2-}) = 6,4 ; \quad \text{p}K_{a2} (\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = 0 ;$$

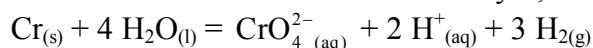
$$\text{p}K_{a3} (\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / \text{HO}^-) = 14$$

1. Préparation d'une solution contenant des ions chromate.

L'ion chromate $\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ est toxique, mais nécessaire pour le tannage industriel des cuirs par exemple, notamment pour la fabrication des gants de protection. Il peut être synthétisé par la voie électrolytique décrite ci-dessous.

L'une des électrodes utilisées est constituée de chrome métallique, celui-ci est transformé en ion chromate lorsqu'un courant électrique circule dans l'électrolyseur (le bain électrolytique se colore en jaune). L'autre électrode est inerte. Dans son proche voisinage, on observe un dégagement gazeux de dihydrogène obtenu par réduction des ions H^+ contenus dans le bain électrolytique.

- 1.1. Écrire les équations des réactions aux électrodes. Indiquer sur quelle électrode a lieu l'oxydation. (2,5 pts)
- 1.2. Faire un schéma légende du circuit électrique comportant l'électrolyseur et indiquer sur celui-ci : *anode, cathode, sens de déplacement des électrons, sens du courant électrique, générateur, voltmètre, ampèremètre et chrome métallique.* (3 pts)
- 1.3. Montrer que l'équation de la réaction modélisant l'électrolyse, s'écrit : (1 pt)



- 1.4. Comment identifier expérimentalement le dihydrogène qui se dégage ? (0,5 pt)
- 1.5. Un courant électrique d'intensité $I = 4,0 \text{ A}$ circule à travers le circuit, pendant une durée $\Delta t = 2,5$ heures. Calculer la concentration molaire en ions chromate de la solution S_1 ainsi obtenue dans la cellule d'électrolyse sachant que celle-ci a un volume $V = 500 \text{ mL}$. (3 pts)

2. Etude d'une transformation chimique

L'ion chromate $\text{CrO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ est la base conjuguée de l'acide $\text{HCrO}_4^-_{(\text{aq})}$. A un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution S_1 préparée par électrolyse, on ajoute un volume $V_a = 15,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse S_a d'acide chlorhydrique.

- 2.1. Quelle est la nature de la transformation chimique mise en jeu lors du mélange des solutions S_1 et S_a ? Écrire l'équation de la réaction et calculer la valeur de sa constante d'équilibre à 25°C . Conclure. (4 pts)
- 2.2. La transformation chimique en question peut-elle servir de support à un titrage ? (1 pt)