

OLYMPIADES NATIONALES DE LA CHIMIE

35^{ème} EDITION

Thème : « La chimie dans la ville »

ÉPREUVE DE SÉLECTION RÉGIONALE

ACADEMIE : AIX-MARSEILLE

Date : 23 Janvier 2019

Durée de l'épreuve : 2h00



Note à l'attention des candidats :

- Ce questionnaire comporte 13 pages. **Indiquer son nom sur cette page et ne pas dégrafer les pages.**
- Il est demandé aux candidats de faire des réponses courtes en justifiant si nécessaire par des calculs, des expressions littérales ou explications succinctes.
- Les différentes parties peuvent faire l'objet d'un traitement indépendant.
- La calculatrice est autorisée.

NOM :

Prénom :

Lycée :

A propos de l'élément carbone.

PARTIE A : Autour du monoxyde de carbone.

Invisible, inodore et indolore, le monoxyde de carbone intoxique chaque hiver 5 000 personnes, dont une centaine mortellement. D'autres victimes d'intoxication grave souffrent parfois de séquelles à vie, comme des migraines chroniques et des maladies neurologiques (trouble de la motricité, paralysie...). Or, près de 9 intoxications au monoxyde sur 10 surviennent dans l'habitat, avec pour premier coupable la chaudière (42% des cas).

D'après site : attitude-prevention.fr

Un globule rouge est une cellule discoïde biconcave dépourvue de noyau, de mitochondries et de ribosomes, et contenant une grande quantité d'hémoglobine lui donnant sa coloration. Les molécules de dioxygène se fixent à un ion fer III contenu dans l'hémoglobine.

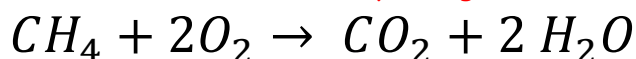
D'après site : futura-sciences.com

Généralités :

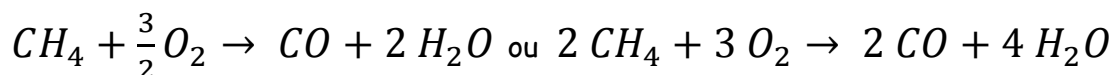
C'est la combustion incomplète du gaz de ville (méthane) qui produit le monoxyde de carbone. On considérera que lors de la combustion incomplète le seul produit carboné est le monoxyde de carbone.

1. Ecrire l'équation de combustion complète du gaz de ville dans le dioxygène.

On acceptera les doubles flèches et le signe égal dans toutes les équations du sujet même si la double flèche est privilégiée



2. Ecrire l'équation de combustion incomplète du gaz de ville dans le dioxygène.



3. Proposer, à partir des équations précédentes, une explication au fait que dans une pièce insuffisamment aérée la combustion produit du monoxyde de carbone.

La combustion incomplète est plus économique en dioxygène que la combustion complète. (Pour une combustion complète, il faut 2 O₂ pour 1 CH₄, et pour une incomplète, il faut 1,5 O₂ pour 1 CH₄.)

En cas de manque de dioxygène la réaction la plus économique se fera donc naturellement

4. Le carbone est le premier élément de la famille des carbonides, dont la particularité est de pouvoir partager 4 électrons dans un édifice chimique (tout comme l'atome de silicium). Placer l'atome de carbone dans le tableau et indiquer son numéro atomique.

1 H HYDROGÈNE							2 He HÉLIUM
			6 C		8 O OXYGÈNE		10 Ne NÉON
11 Na SODIUM	12 Mg MAGNÉSIIUM	13 Al ALUMINIUM	14 Si SILICIUM	15 P PHOSPHORE	16 S SOUFRE	17 Cl CHLORE	18 Ar ARGON

5. Donner la structure électronique des atomes d'oxygène et de carbone dans leur état fondamental.

O : (K)² (L)⁶ C : (K)² (L)⁴ même si pas de parenthèses

6. Rappeler les règles du duet et de l'octet.

Un atome tend à avoir la couche externe du gaz rare le plus proche

7. Représenter la formule de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone.



8. Expliquer pourquoi cette molécule est apolaire.

La molécule de dioxyde de carbone est linéaire, les barycentres des charges positives et négatives sont confondus.

9. Représenter la formule de Lewis de la molécule de monoxyde de carbone.



10. Expliquer pourquoi cette molécule est polaire.

Les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus ou une seule liaison triple qui est polarisée

11. L'affinité du monoxyde de carbone pour l'hémoglobine est plus de 200 fois plus forte que celle du dioxyde de carbone. Qu'est-ce qui peut expliquer cela ?

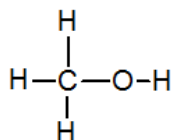
Le dioxygène (apolaire) se fixe sur les ions fer III présents dans l'hémoglobine. La molécule de monoxyde de carbone étant très polaire il se fixera bien plus facilement que le dioxygène.

PARTIE B : Autour du méthanol.

Le méthanol $\text{CH}_3\text{-OH}$ est un liquide incolore, volatil, d'odeur plutôt agréable quand il est pur. Dans les conditions normales d'emploi, le méthanol est un produit chimiquement stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, de déshydrogénation, de déshydratation et d'estérification). La mobilité de son groupe hydroxyle étant la plus élevée de la série, sa capacité réactionnelle est particulièrement grande.

Une oxydation brutale (par exemple combustion) le transforme en dioxyde de carbone et eau, alors qu'une oxydation ménagée conduit à l'aldéhyde le méthanal, puis à l'acide méthanoïque.

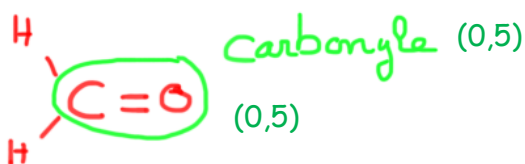
12. Représenter la formule développée du méthanol et en déduire la géométrie de cette molécule.



L'atome central de carbone a 4 atomes voisins (0,5)

La molécule est tétraédrique (0,5)

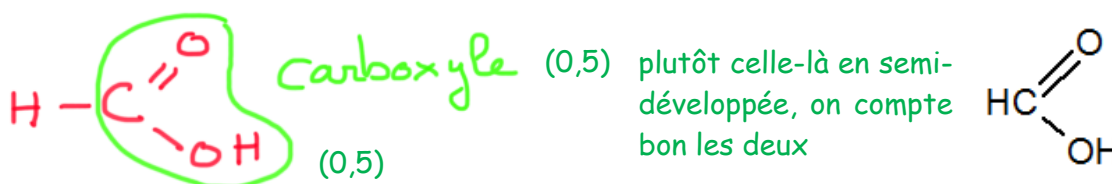
13. Ecrire la formule semi-développée du méthanal. Entourer et nommer le(s) groupe(s) fonctionnel(s).



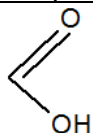
14. Ecrire la formule topologique du méthanal.



15. Ecrire la formule semi-développée de l'acide méthanoïque. Entourer et nommer le(s) groupe(s) fonctionnel(s).



16. Ecrire la formule topologique de l'acide méthanoïque.



17. Préciser le nom des fonctions chimiques du méthanal et de l'acide méthanoïque.

Méthanal : aldéhyde (0,5)

Acide méthanoïque : acide carboxylique (0,5)

18. Définir une réduction.

Une réduction est un gain d'électron(s)

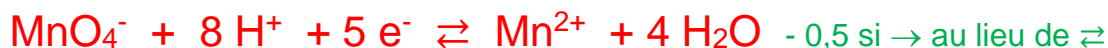
19. Définir une oxydation.

Une oxydation est une perte d'électron(s)

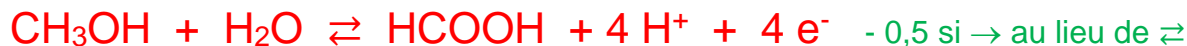
20. Définir une oxydation ménagée.

Une oxydation ménagée est une oxydation qui ne va pas jusqu'à la formation de dioxyde de carbone.

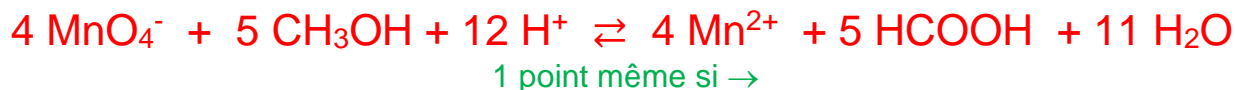
21. Ecrire la demi-équation électronique du couple $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en milieu acide.



22. Ecrire la demi-équation électronique du couple carboné concerné par l'oxydation ménagée.



23. En déduire l'équation de l'oxydation du ménagée du méthanol par les ions permanganate.



Une pile à combustible a besoin d'un apport constant en carburant pour fonctionner.

Divers combustibles peuvent être utilisés : hydrogène, méthanol et éthanol, par exemple. L'hydrogène est le carburant qui fournit le plus d'énergie au kilogramme, mais il vient avec un cortège de problèmes : il est cher à produire, difficile à stocker, en plus d'être très inflammable. Le méthanol est un carburant qui n'arrive pas loin derrière l'hydrogène en termes de ratio énergie stockée/volume élevé.

Une pile au méthanol pourrait fournir, au besoin, une plus grande autonomie que les piles actuelles grâce à sa capacité de recharge instantanée. Autre avantage : le méthanol est un liquide qui se transporte aisément (la plupart des métaux sont insensibles au méthanol, à l'exception du plomb, de l'aluminium et du magnésium), sans trop de risque d'explosion. Finalement, « on peut le produire facilement à partir de gaz naturel ou de plantes ».

D'après www.enerzine.com/les-piles-au-methanol-peuvent-rivaliser-avec-les-piles-classiques/12070-2012-05

On constitue une pile en solution aqueuse dans laquelle le méthanol liquide est dissous dans l'eau. Il est oxydé en dioxyde de carbone gazeux à l'une des électrodes, tandis que le dioxygène gazeux est réduit en eau à l'autre.

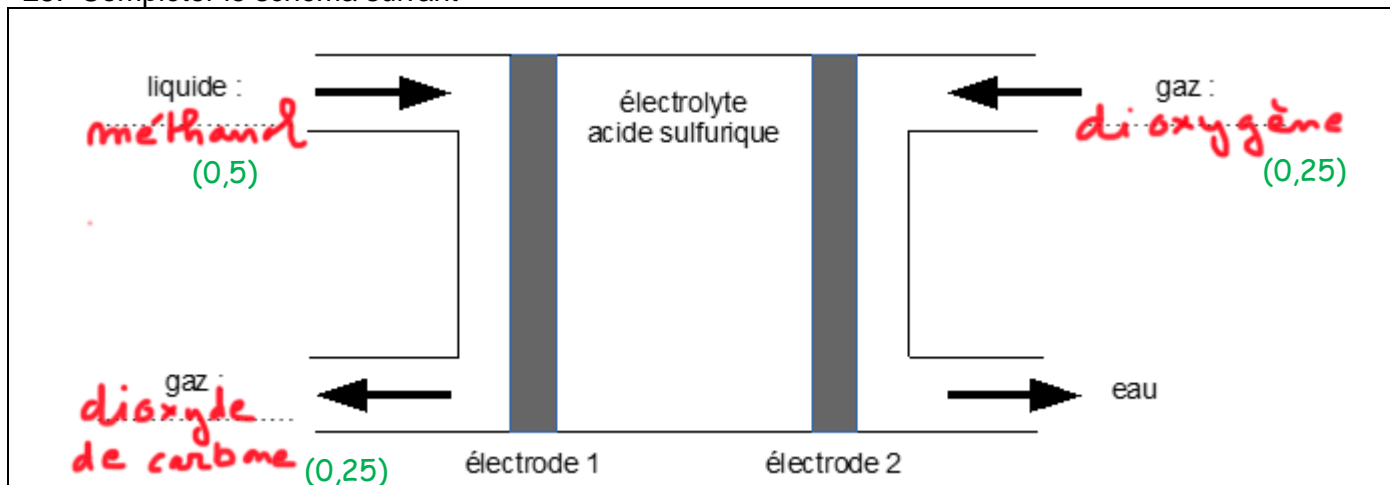
L'électrolyte est une solution aqueuse d'acide sulfurique. Les deux électrodes sont séparées par une membrane poreuse, que l'on supposera imperméable au méthanol mais perméable à l'acide sulfurique.

24. Proposer un matériau pour les électrodes. Justifier.

Les électrodes baignent dans l'acide sulfurique, elles ne doivent donc pas être dans un métal qui réagit avec ces acides.

Des propositions cohérentes sont acceptables.

25. Compléter le schéma suivant



26. Donner le nom des électrodes et le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur.

Electrode 1 : méthanol oxydé donc OXYDATION donc ANODE (0,25) même si pas justifié

Electrode 2 : dioxygène réduit donc REDUCTION donc CATHODE (0,25) même si pas justifié

Les électrons sont produits à l'électrode 1, ils vont donc de 1 vers 2 (ou anode vers cathode) (0,5)

27. Justifier, grâce aux données, la polarité des électrodes.

Dans une pile la cathode est positive et l'anode négative (0,5) pour les signes des électrodes,
Ou et (0,5) pour la justification
Le courant va du + vers le - à l'extérieur de la pile donc de 2 vers 1

28. Lorsque la pile débite, écrire les demi équations bilans des réactions se produisant à chaque électrode.

Electrode 1 : $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 6 \text{H}^+ + 6 \text{e}^-$ (0,5) - 0,25 si \rightarrow au lieu de \rightleftharpoons

Electrode 2 : $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$ (0,5) - 0,25 si \rightarrow au lieu de \rightleftharpoons

29. Déterminer l'équation globale de fonctionnement de la pile

$2 \text{CH}_3\text{OH} + 3 \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ 1 point même si \rightarrow

30. La pile débite un courant de 50 mA pendant 2 heures. Calculer la quantité d'électrons ayant circulé pendant ces deux heures.

Données : Masses molaires en g.mol^{-1} H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0
Constante de Faraday : $F = 9,65.10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \Leftrightarrow \Delta Q = I \times \Delta t = 50.10^{-3} \times 2 \times 3600 = 360 \text{ J} \quad \begin{array}{l} - 0,25 \text{ si aucune expression} \\ \text{littérale} \end{array}$$
$$n_{\text{e}^-} = \frac{\Delta Q}{F} = \frac{360}{9,65.10^4} = 3,7.10^{-3} \text{ mol} \quad - 0,25 \text{ si pas d'unité}$$

31. Montrer que la masse de méthanol qui a été consommée est de 20 mg.

La demi-équation à l'électrode 1 montre qu'une mole de méthanol libère 6 moles électrons.
On en déduit que la quantité de méthanol consommé vaut $n(\text{é})/6$.

$$m = n \times M = \frac{3,7.10^{-3}}{6} \times 32 = 2,0.10^{-2} \text{ g} = 20 \text{ mg} \quad - 0,25 \text{ si pas d'unité}$$

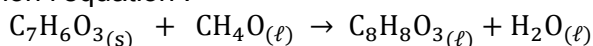
32. Un des problèmes techniques actuels est l'oxydation incomplète du méthanol en acide méthanoïque. Comment modifie-t-elle la quantité d'électricité produite par une quantité donnée de méthanol consommée ?

Cette $\frac{1}{2}$ équation libère 4e^- au lieu de 6 pour la combustion complète donc diminue de $\frac{1}{3}$ la production d'électricité

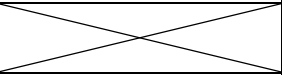
33. Un second problème est le passage du méthanol à travers la membrane qui sépare les deux compartiments de la pile. En quoi ce passage est-il gênant ?

Toute réponse cohérente est acceptée (Si le méthanol traverse la membrane et se retrouve du côté du dioxygène il peut s'oxyder par exemple)

Le méthanol est aussi utilisé pour synthétiser le salicylate de méthyle, utilisé en parfumerie et comme arôme dans l'alimentation, selon l'équation :



Données :

Nom	Formule	Masse molaire en g.mol^{-1}	Masse volumique en g.mL^{-1}	Température d'ébullition en $^{\circ}\text{C}$ (pression 1 bar)
Acide salicylique	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	$M_1 = 138$		$\theta_1 = 211$
Méthanol	CH_4O	$M_2 = 32$		$\theta_2 = 65$
Salicylate de méthyle	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	$M_3 = 152$	$\rho_3 = 1,17$	$\theta_3 = 223$
Cyclohexane	C_6H_{12}	$M_4 = 84$	$\rho_4 = 0,78$	$\theta_4 = 81$

Masse volumique de l'eau : $1,0 \text{ g.mL}^{-1}$.

Pictogrammes inscrits sur le flacon du méthanol.



R : 11 - Facilement inflammable.

R : 23/25 - Toxique par inhalation et par ingestion.

Protocole : Dans un ballon, on introduit une masse $m_1 = 27,6 \text{ g}$ d'acide salicylique, un volume V_2 d'environ 20 mL de méthanol et 1 mL d'acide sulfurique concentré. Puis on chauffe à reflux.

À chaque affirmation proposée, répondre par VRAI ou FAUX (barrer la mention inutile), en justifiant le choix à l'aide de définitions, de schémas, de calculs, d'équations de réactions...

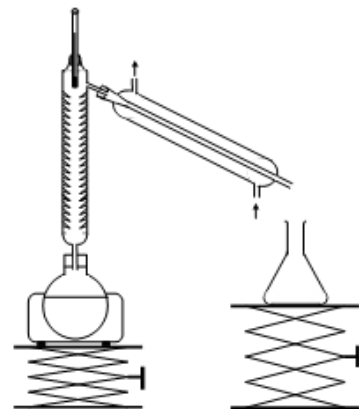
34. On doit manipuler le méthanol sous la hotte.

Vrai (0,25) / Faux : Le méthanol est toxique (0,75) par inhalation d'une manipulation sous la hotte impérative

35. Le schéma d'un chauffage à reflux est le suivant :

Vrai / **Faux (0,25)**

Il s'agit d'un montage de distillation (0,75)



36. Pour prélever le méthanol, il faut absolument utiliser une pipette jaugée munie d'une poire à pipeter (ou propipette).

Vrai / **Faux (0,25)** : il faut prélever ENVIRON 20mL de méthanol, une éprouvette est suffisante. (0,75)

37. La quantité n_1 d'acide salicylique introduit vaut $n_1 = 2,00 \times 10^{-1}$ mol.

Vrai (0,25)/ Faux

$$n = \frac{m}{M} = \frac{27,2}{138} = 0,20 \text{ mol}$$

(0,75 pour le calcul et -0,25 si pas d'expression littérale)

0,200 mol pour les CS
on ne pénalise pas les CS

38. La quantité n_2 de méthanol introduit vaut environ $n_2 = 5,0$ mol.

Vrai / Faux (0,25)

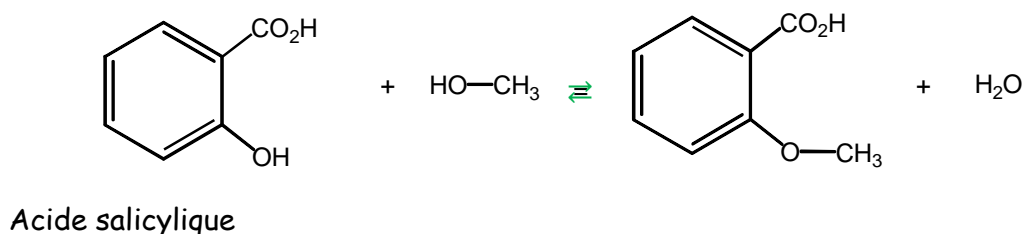
$$n = \frac{m}{M} = \frac{Q \times V}{M} = \frac{0,8 \times 20}{32} = 0,5 \text{ mol}$$

(0,75 pour le calcul et -0,25 si pas d'expression littérale)

39. Le réactif introduit en excès est le méthanol.

Vrai (0,25)/ Faux : La réaction est équimolaire. Le méthanol est en excès (quelles que soient les valeurs cohérentes) (0,75)

40. L'équation associée à la réaction de synthèse du salicylate de méthyle s'écrit :



Vrai / Faux (0,25) : Il s'agit d'une estérification, l'alcool réagit sur la fonction acide carboxylique ce qui n'est pas le cas dans l'équation ci-dessus. (0,75)

Après purification, on récupère une masse $m_3 = 21$ g de salicylate de méthyle.

41. Le rendement de cette synthèse est de 50 %.

Vrai / Faux (0,25)

La quantité maximale de salicylate de méthyle attendue est de 0,20 mol d'après l'équation. Ceci correspond à une masse de :

$$m = n \times M = 0,20 \times 152 = 30,4 \text{ g}$$

(0,75 pour le calcul et -0,25 si pas d'expression littérale)

Un rendement de 50% aurait donc donné 15g de salicylate de méthyle.
Ici rendement de près de 69%

42. L'ajout d'acide sulfurique a permis d'augmenter le rendement de la synthèse.

Vrai / Faux (0,25) :

Il a un rôle de catalyseur, il accélère la réaction mais n'augmente pas le rendement. (0,75)

43. L'excès d'un des réactifs a permis d'augmenter le rendement de la synthèse.

Vrai (0,25) / Faux : Mettre un réactif en excès déplace l'équilibre dans le sens de la formation des produits. (0,75)

PARTIE C : Le cycle du carbone

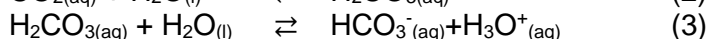
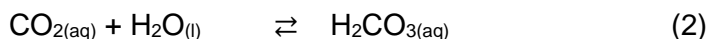
D'après chimie 3, introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique. Ed. de boeck

L'eau pure n'est ni acide ni basique, elle est neutre et possède un $\text{pH} = 7$. Toutefois, si vous prenez un verre d'eau pure et le laissez à l'air, le pH de l'eau qu'il contient va diminuer jusqu'à environ 5,7, puis demeurera stable à cette valeur. Cette variation de pH est principalement due à l'absorption du dioxyde de carbone de l'atmosphère.

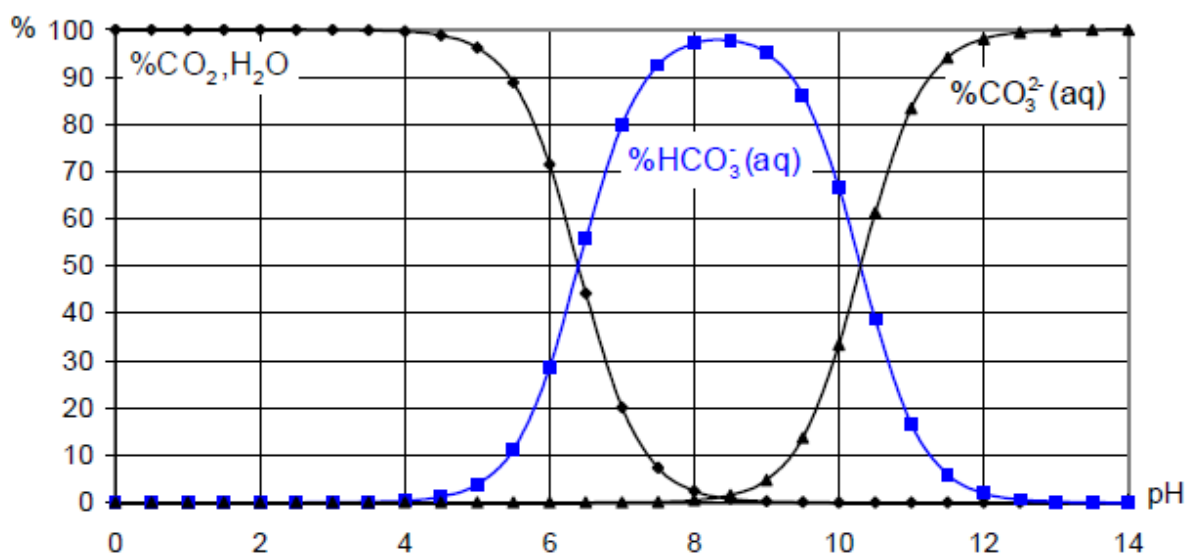
Dès lors que le système arrive à l'équilibre, on ne constate plus d'évolution du pH .



Le CO_2 est un acide faible et réagit avec l'eau pour donner de l'acide carbonique ($\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$), qui réagit à son tour avec l'eau pour donner des anions hydrogénocarbonate ($\text{HCO}_3^-(aq)$) et carbonate ($\text{CO}_3^{2-}(aq)$).



On observe le diagramme de distribution, en fonction du pH , des différentes espèces chimiques des 2 couples acide/base $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$.



44. Expliquer ce qu'est un équilibre chimique

C'est un état où réactifs et produits coexistent (ou tout autre réponse cohérente)

Ou

une transformation conduit à un équilibre car elle est réversible

45. Définir un acide au sens de Bronsted.

Un acide est une espèce capable de céder un ou plusieurs ions H^+ ou céder au moins un proton

46. Que signifie l'expression acide faible ?

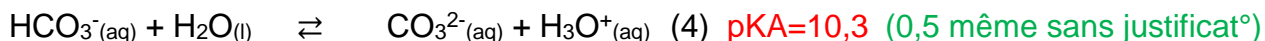
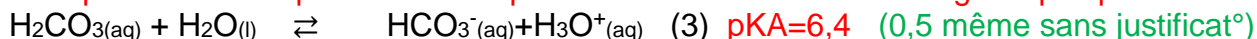
Un acide est faible si sa réaction avec l'eau n'est pas totale

47. Quel nom porte l'ion HCO_3^- du fait de son caractère acide et basique ?

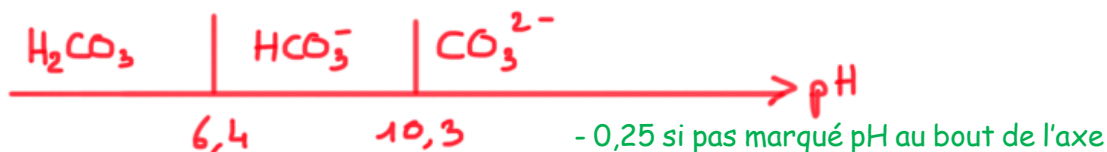
C'est un ampholyte

48. A partir du diagramme de distribution déterminer les pK_A des deux couples acide/base

Lorsque les deux espèces d'un couple sont à des concentrations égales $\text{pH}=\text{pK}_A$



49. Etablir un diagramme de prédominance des espèces chimiques.



Le facteur clé de la régulation du CO_2 atmosphérique est la quantité de CO_2 qui se dissout dans les océans.

La quantité de CO_2 absorbée a provoqué une diminution du pH de l'eau de mer actuelle d'environ 0,1 par rapport à l'ère préindustrielle ; celui-ci valait alors 8,2. Ceci peut être considéré comme une faible variation, mais le pH est mesuré sur une échelle logarithmique et une diminution de 0,1 signifie une augmentation de près de 30 % de la concentration en H_3O^+ .

50. Calculer le pH moyen actuel de l'eau de mer aujourd'hui.

$$\text{pH} = 8,2 - 0,1 = 8,1$$

51. En déduire la concentration molaire en ion oxonium.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-8,1} = 7,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

- 0,25 si pas d'unité, et - 0,25 si pas d'expression littérale

52. Montrer, comme indiqué dans le texte, qu'une "variation de 0,1 unité de pH signifie une augmentation de près de 30 % de la concentration en H_3O^+ ".

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 8,1 \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-\text{pH}} = 10^{-8,1} = 7,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} \\ \text{pH} &= 8,2 \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= 10^{-\text{pH}} = 10^{-8,2} = 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} \\ \frac{7,9 \cdot 10^{-9} - 6,3 \cdot 10^{-9}}{6,3 \cdot 10^{-9}} &= 0,26 \text{ soit } 26\% \end{aligned}$$

53. Quelle substance du cycle du carbone prédomine dans l'eau de mer ? Justifier.

D'après le diagramme (0,25), le pH de l'eau de mer étant égal à 8,1 (0,25) c'est l'espèce HCO_3^- qui prédomine. (0,5)

On souhaite déterminer par titrage acido-basique, en utilisant un indicateur coloré approprié, la quantité d'ions hydrogénocarbonate contenus dans un échantillon d'eau de mer. Ceux-ci peuvent être titrés par un acide fort ou une base forte.

On considère le document ci-dessous.

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3.1 - 4.4	Jaune
BBT	Jaune	6.0-7.6	Bleu
Phénolphthaléine	Incolore	8.2-9.9	Violet
Vert Bromocrésol	Jaune	3.8-5.4	Bleu

54. Si on ajoute quelques gouttes de phénolphthaléine dans une solution où les ions carbonate sont prédominants, quelle est la couleur prise par la solution ? Justifier.

Les ions carbonate prédominent à partir de pH=10,3 (0,5), la phénolphthaléine est alors violette.(0,5)

55. La phénolphthaléine permet-elle de savoir si les ions hydrogénocarbonate sont prédominants ?

Les ions hydrogénocarbonate prédominent entre 6,4 et 10,3. (0,25) Dans cette zone la phénolphthaléine peut être incolore ou violette (0,5). donc non (0,25)

56. Quel indicateur coloré est le plus adapté pour savoir si le dioxyde de carbone prédomine ?

Le dioxyde de carbone prédomine pour un pH inférieur à 6,4 (0,25). Le BBT est le plus indiqué (0,5) et il prendra alors une coloration jaune ou légèrement verte (6 à 6,4) (0,25)

Une solution d'ions hydrogénocarbonate est titrée par une solution de soude.

57. Ecrire l'équation de la réaction entre les ions hydrogénocarbonate et les ions hydroxyde apportés par la solution de soude ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$).

$\text{HCO}_3^- + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ comme c'est un titrage elle est totale donc
→ mais on peut accepter ⇌

58. Quelles doivent être les particularités d'une réaction de dosage ?

TOTALE (0,5)
RAPIDE (0,25)
UNIQUE (0,25)

59. Quel est l'ordre de grandeur du pH à l'équivalence du titrage ? Justifier la réponse.

Le pH sera supérieur au pK du couple $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ et inférieur à celui de la soude utilisée pour le dosage. On peut donc dire qu'il sera de l'ordre de 12-13

60. Une solution d'ions hydrogénocarbonate est titrée par de l'acide chlorhydrique, écrire l'équation de la réaction entre les ions hydrogénocarbonate et les ions oxonium apportés par l'acide.

$\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
ou $\rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

61. Quel est l'ordre de grandeur du pH à l'équivalence de ce titrage ? Justifier la réponse.

Le pH sera inférieur au pK du couple $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ mais supérieur à celui de l'acide utilisé pour le dosage. On peut dire qu'il sera de l'ordre de 2-3

On dose les ions hydrogénocarbonate présents dans 50,0 mL d'eau de mer, par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,020 \pm 0,001$ mol/L.

On dispose de la verrerie suivante :

Pipette jaugée		Fiole jaugée		Burette graduée		Eprouvette	
V (mL)	U(V) (mL)	V (mL)	U(V) (mL)	V (mL)	U(V) (mL)	V (mL)	U(V) (mL)
10	0,03	50	0,06	25	0,05	100	2
20	0,04	100	0,10	50	0,1		
25	0,05	200	0,15				
50	0,07						

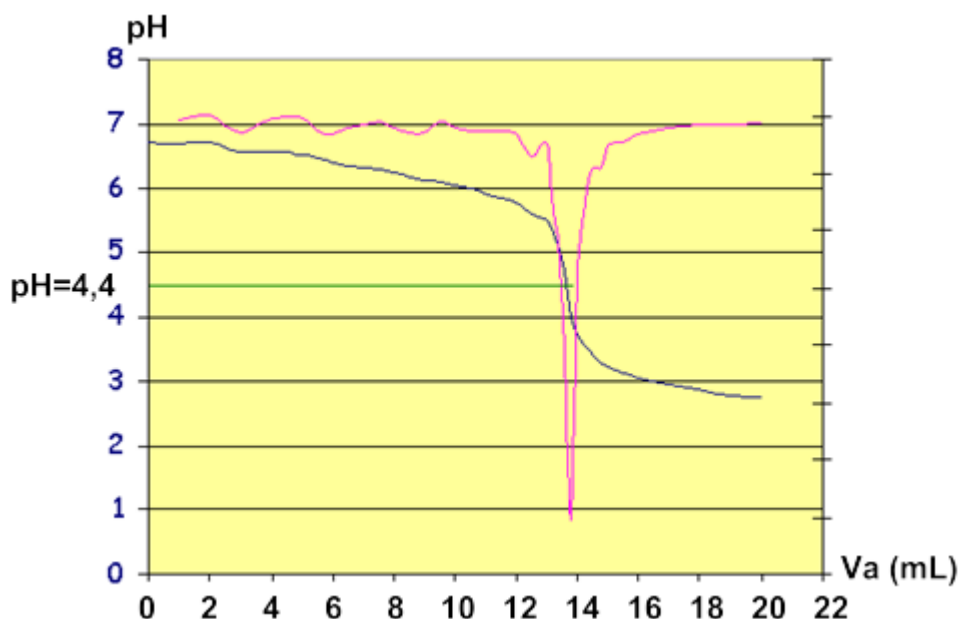
62. Quelle verrerie doit-on utiliser pour mesurer les 50,0 mL de solution d'eau de mer à doser ?

On choisit la fiole jaugée de 50mL (justification non demandée)

63. Quelle verrerie est utilisée pour l'acide ?

L'acide est la solution titrante, elle sera placée dans la burette de 25mL (justification non demandée).

La courbe obtenue lors du dosage est donnée ci-contre :



64. Quelle est la valeur du volume V_{aE} d'acide versé à l'équivalence ?

On mesure (pic dérivée) sur le graphe 5,7cm ou 5,6 cm pour V_{aE} avec 9,1cm pour 22mL.

On peut donc dire que $V_{aE} = 13,8$ mL

- 0,5 si valeur exacte donnée à la louche sans mesurer à la règle, puisque question suivante parle de mesure à la règle

Lorsqu'on détermine graphiquement une grandeur A en utilisant une échelle, on est amené à réaliser une mesure de longueur D sur le graphique. Dans ce cas on peut calculer l'erreur relative commise sur la détermination de A en utilisant l'expression : $\frac{U(A)}{A} = \frac{U(D)}{D}$.

65. Déterminer l'incertitude sur la détermination de V_{aE} à la question précédente en supposant que $U(D) = 1$ mm.

$$\frac{U(V_{aE})}{V_{aE}} = \frac{U(D)}{D} \text{ donc } U(V_{aE}) = \frac{1,0 \times 13,8}{56} = 0,25 \text{ mL}$$

66. D'après la verrerie utilisée lors du dosage, quelle est l'incertitude sur la détermination de VaE si on effectue le dosage par colorimétrie en supposant que le changement de couleur se fait "à la goutte" ?

On utilise la burette donc

$$U(V_{aE}) = 0,05 \text{ mL}$$

67. D'après les questions précédentes en déduire la méthode la plus précise pour déterminer VaE.

Le dosage "à la goutte" est donc bien plus précis

68. Calculer la concentration molaire des ions hydrogénocarbonate dans l'eau étudiée.

Lors de la réaction de dosage acide et base réagissent mole à mole.

A l'équivalence la quantité d'acide versé est égale à la quantité d'ions hydrogénocarbonate dosés.

$$n_A = n_B$$

$$\Leftrightarrow C_A \times V_A = C_B \times V_B$$

$$\Leftrightarrow C_B = C_A \times \frac{V_A}{V_B} = 0,020 \times \frac{13,8}{50}$$

$$= 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 0,25 si pas d'unité, et - 0,25 si pas d'expression littérale

Lors d'un dosage on peut déterminer l'incertitude relative à la détermination de la concentration recherchée. Pour cela on utilise l'expression suivante.

C_1 : concentration molaire de la solution titrante

V_{eq} : volume versé à l'équivalence

C_2 : concentration molaire de la solution titrée

V_2 : volume de solution titrée

$$\left(\frac{U(C_2)}{C_2} \right)^2 = \left(\frac{U(C_1)}{C_1} \right)^2 + \left(\frac{U(V_2)}{V_2} \right)^2 + \left(\frac{U(V_{eq})}{V_{eq}} \right)^2$$

69. Calculer l'erreur relative commise sur la détermination de la concentration des ions hydrogénocarbonates présents dans l'échantillon d'eau de mer.

$$\left(\frac{U(C_2)}{C_2} \right)^2 = \left(\frac{0,001}{0,020} \right)^2 + \left(\frac{0,06}{50} \right)^2 + \left(\frac{0,05}{13,8} \right)^2$$

$$\text{Donc } \frac{U(C_2)}{C_2} = 5\%$$

On pourrait accepter un élève qui comparerait les erreurs relatives en disant que celle sur la concentration de l'acide est largement supérieure aux autres.

70. Exprimer la concentration obtenue sous la forme $C \pm U(C)$.

$$U(C_2) = C_2 \times 0,05 = 5,5 \cdot 10^{-3} \times 0,05 = 2,75 \cdot 10^{-4} = 0,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

On majore l'erreur donc $C_2 = (5,5 \cdot 10^{-3} \pm 0,3 \cdot 10^{-3}) \text{ mol/L}$ -0,25 si incertitude non majorée