

DS de Chimie n°1
Samedi 27 septembre 2025
Durée : 2h
Calculatrices autorisées

**Les encres thermoeffaçables sont interdites,
ainsi que tout type de typex ou ruban correcteur.**

Les réponses doivent être encadrées ou soulignées en couleur.

La rédaction doit être claire et concise, toutes les réponses doivent être justifiées.

Les problèmes sont indépendants et peuvent être traités dans l'ordre souhaité. En revanche, vous devez respecter l'ordre des questions à l'intérieur d'un problème donné.

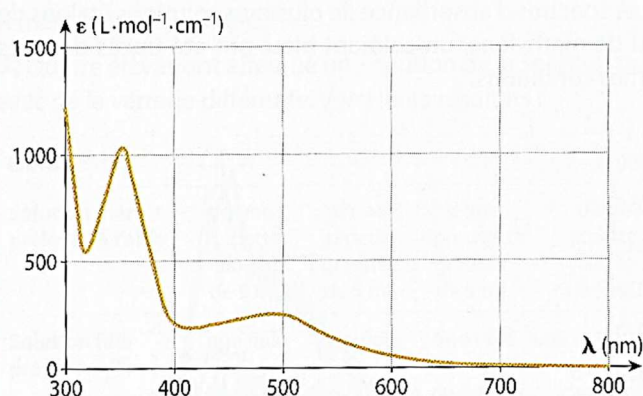
PROBLEME n°1 : Dosage d'un antiseptique

Document 1 : La solution de lugol

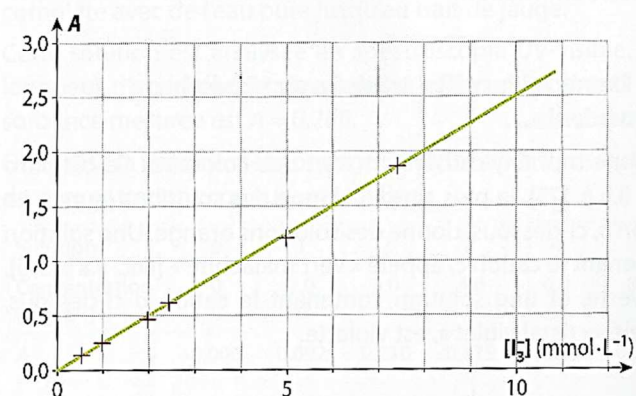
La solution de lugol est un antiseptique proposé par le médecin français Jean Guillaume Auguste Lugol au XIX^e siècle. C'est une solution aqueuse de diiode I_2 et d'iodure de potassium ($K^+ + I^-$). En présence d'un excès d'ions iodure, le diiode réagit pour donner l'ion triiodure selon la réaction $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$. Cette solution antiseptique est donc une solution d'ion triiodure de concentration voisine de $c = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.

Document 2 Spectre UV-visible de l'ion triiodure (I_3^-) en solution aqueuse.

ϵ est le coefficient d'absorption molaire de l'espèce.



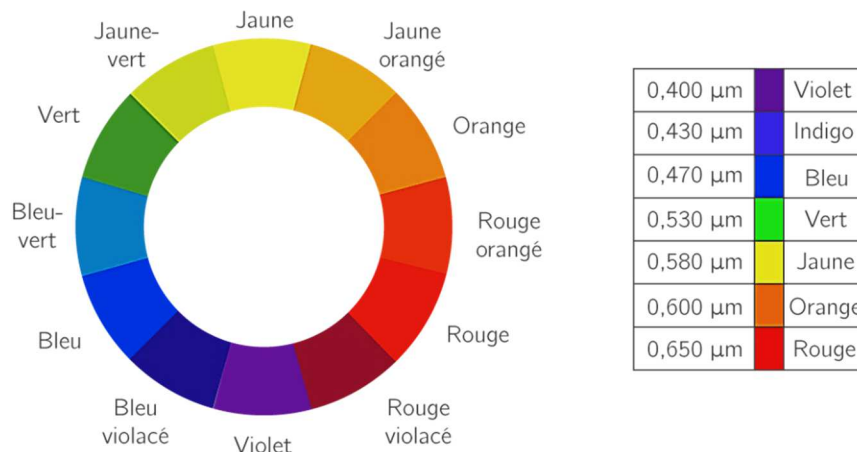
Document 3 Courbe d'étalonnage pour le dosage de l'ion triiodure (I_3^-) à une longueur d'onde $\lambda = 500 \text{ nm}$, dans une cuve d'épaisseur $l = 1 \text{ cm}$.



- 1) Donner la définition de l'absorbance d'un échantillon de solution.
- 2) Quelle est la couleur d'une solution de lugol ?
- 3) Rappeler la loi de Beer-Lambert (on précisera le nom et l'unité de chaque terme). Est-elle vérifiée pour des solutions de triiodure d'une concentration inférieure à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$?
- 4) Vérifier que la valeur du coefficient d'absorption molaire correspondant aux mesures du document 3, est bien en accord avec celle que l'on peut lire dans le document 2.

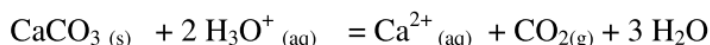
- 5) Comment choisit-on habituellement la longueur d'onde de travail pour un dosage spectrophotométrique ? Proposez une explication au choix effectué dans l'expérience du document 3.
- 6) Les solutions utilisées dans l'expérience du document 3 ont été préparées à partir d'une solution mère de concentration en triiodure : $[I_3^-]_{\text{mère}} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Proposer un protocole (on précisera la verrerie utilisée) pour l'obtention de la solution d'absorbance $A' = 1,25$.
- 7) On mesure l'absorbance à 500 nm d'une solution de lugol diluée au dixième : $A = 1,00$. Déterminer la concentration molaire de la solution de lugol utilisée.

Données :



PROBLEME n°2 : Réaction du calcaire et de l'acide chlorhydrique

Le calcaire principalement constitué de carbonate de calcium CaCO_3 , réagit avec une solution d'acide chlorhydrique, $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$, selon l'équation :



On introduit dans un flacon de volume total 1,1 L maintenu à 25 °C, un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ de solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute rapidement une masse $m_2 = 0,31 \text{ g}$ de calcaire et on relie le flacon à un capteur de pression.

- 1) Donnez le tableau d'avancement et déduisez-en le réactif limitant.
- 2) La pression initiale indiquée par le capteur de pression est égale à la pression atmosphérique $p_0 = 1,080 \text{ bar}$. Au cours de la réaction, la pression augmente à cause de la production de gaz. Le capteur indique alors une pression $p = p_0 + p(\text{CO}_2)$, $p(\text{CO}_2)$ étant la pression partielle de $\text{CO}_{2(\text{g})}$.
 - a) Reliez $p(\text{CO}_2)$ à l'avancement de réaction.
 - b) Déterminez la pression finale indiquée par le capteur dans le cas où l'avancement maximal est atteint.

données : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : Ca : 40,1 ; C : 12,0 ; O : 16,0

PROBLEME n°3 : Equilibres en solution aqueuse

Solution A :

On mélange 50 mL de solution d'acide nitreux (HNO_2) à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ avec 50 mL de solution de benzoate de sodium (PhCOONa) à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

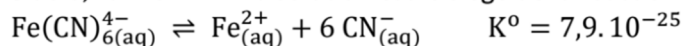
On considère l'équilibre suivant :



- 1) Déterminer la composition de la solution à l'équilibre à 25°C .

Solution B :

À 25°C , on dispose d'une solution aqueuse contenant des ions ferrocyanure $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ de concentration en quantité de matière initiale C de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. La solution est le siège de la réaction suivante :



- 2) Déterminer les concentrations à l'équilibre dans cette solution.
- 3) Exprimer puis calculer le taux de conversion τ de l'ion ferrocyanure.

PROBLEME n°4 : Réaction de l'oxyde de fer

Soit la réaction suivante :



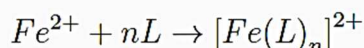
pour laquelle, on a :

$$\ln K^\circ = \frac{6,74}{T} - 7,94 \cdot 10^{-3} \text{ avec } T \text{ en K}$$

1. Montrer que l'équilibre ne peut être observé sous 1 bar qu'à une seule température que l'on déterminera.
2. Que se passe-t-il si $T > T_{eq}$ ou $T < T_{eq}$?

PROBLEME n°5 : Détermination de la stœchiométrie d'une réaction

La réaction quantitative entre l'ion fer (II) et la (1,10)-phénantroline (notée L) est :



À 500 nm , on mesure l'absorbance A de mélanges ayant tous la même concentration totale $[\text{Fe}^{2+}]_0 + [L]_0 = C_0$. On note $X = \frac{[L]_0}{C_0}$.

- 1) Exprimer l'absorbance A de ces mélanges en fonction des concentrations à l'équilibre en Fe^{2+} et $[\text{Fe}(L)_n]^{2+}$ en supposant que ce sont les seules espèces qui absorbent (on note ε_1 et ε_2 leurs coefficients d'absorption molaires). La longueur de la cuve est ℓ .
- 2) Soit X_S la valeur de X quand les espèces sont dans les proportions stœchiométriques. Exprimer X_S en fonction de n .
- 3) Établir l'expression $Y = A - A_0$ en fonction de X où A_0 représente l'absorbance qu'aurait le mélange s'il n'y avait pas de réaction; distinguer les cas $X < X_S$ et $X > X_S$.
- 4) Déterminer la valeur de n à partir des mesures ($C_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) :

X	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
Y	0,20	0,46	0,72	0,98	1,20	1,46	1,73	1,44	0,72