

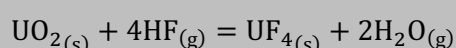
# PCSI 2020/2021

## Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°1

### I) Entre le minerai d'uranium et la centrale nucléaire

1) On trouve  $\beta = 1$  pour équilibrer en élément U, puis  $\alpha = 4$  pour équilibrer en élément F, puis  $\gamma = 2$  pour équilibrer en élément H.

L'équation est donc :



2) L'activité des solides étant de 1, et celle des gaz (supposés parfaits) étant leur pression partielle en bar, le quotient réactionnel a pour expression :

$$Q = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p^{\circ 2}}{p_{\text{HF}}^4}$$

Initialement, on n'apporte pas de vapeur d'eau, donc  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ , donc  $Q_{ini} = 0$ .

$$Q_{ini} = 0 < K^\circ : \text{la réaction n'est pas à l'équilibre et doit évoluer dans le sens direct.}$$

3) On réalise le tableau d'avancement, en quantité de matière car il y a plusieurs phases :

	$\text{UO}_{2(s)}$	$\text{HF}_{(g)}$	$\text{UF}_{4(s)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
apporté	1,00	1,00	0	0
état final	$1,00 - \xi'$	$1,00 - 4\xi'$	$\xi'$	$2\xi'$

(quantités de matière en mol ;  $\xi$  : avancement ;  $\xi' = \frac{\xi}{\text{mol}}$ )

On détermine que le réactif limitant est  $\text{HF}_{(g)}$ , sa quantité s'annulerait avant celle de  $\text{UO}_{2(s)}$  si on faisait augmenter l'avancement arbitrairement jusqu'à sa valeur maximale, qui serait ici :  $\xi_{max} = 0,25$  mol.

Le réactif limitant étant HF, qui est un gaz dans un mélange de gaz, la réaction ne peut pas être rigoureusement totale (en effet,  $p_{\text{HF}}$  ne peut pas atteindre zéro, sinon  $Q$  deviendrait infini, ce qui est impossible sans que l'on passe par un moment où  $Q = K^\circ$ ).

On applique donc la loi de Guldberg et Waage dans l'état final, qui est un **état d'équilibre chimique** :

$$K^\circ = 900 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p^{\circ 2}}{p_{\text{HF}}^4}$$

Les gaz étant parfaits, les pressions partielles de chacun des deux gaz dans la phase gazeuse s'expriment par :

$$p_i = x_i p$$

... où  $p$  est la pression totale (maintenue constante et égale à  $p = p^\circ = 1,00$  bar) et  $x_i = n_i/n_{tot,gaz}$  est la fraction molaire.

La quantité de matière totale dans la phase gazeuse est :

$$n_{tot,gaz} = n_{\text{HF}} + n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,00 - 2\xi'$$

Donc :

$$p_{\text{HF}} = \frac{1,00 - 4\xi'}{1,00 - 2\xi'} P \text{ et } p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2\xi'}{1,00 - 2\xi'} P$$

La loi de l'équilibre donne donc :

$$K^\circ = 900 = \frac{(2\xi')^2(1,00 - 2\xi')^2}{(1,00 - 4\xi')^4} \times \frac{p^{\circ 2}}{P^2}$$

Comme  $p = p^\circ = 1,00$  bar, on peut donc écrire l'équation numérique à résoudre :

$$900 = \frac{(2\xi')^2(1 - 2\xi')^2}{(1 - 4\xi')^4}$$

Cette équation semble être, si on la développe ainsi, de degré 4... mais il faut remarquer que le terme de droite ne comporte que des puissances paires ! On a donc intérêt à prendre la racine carrée des deux membres de l'équation, ce qui donne :

$$30 = \frac{(2\xi')(1 - 2\xi')}{(1 - 4\xi')^2}$$

On peut maintenant développer et réorganiser l'équation pour obtenir :

$$484\xi'^2 - 242\xi' + 30 = 0$$

On trouve deux solutions,  $\xi' = 0,227$  ou  $0,273$ , mais la deuxième valeur rendrait négative la quantité de HF, ce qui est impossible (autrement dit, seule la valeur  $0,227$  mol correspond à un avancement compris entre 0 et  $\xi_{\text{max}} = 0,25$  mol). L'avancement à l'équilibre est donc :

$$\xi = 0,227 \text{ mol}$$

Conclusion :

L'état final est un état d'équilibre chimique, dans lequel sont présents 0,773 mol de solide  $\text{UO}_2$  ; 0,227 mol de solide  $\text{UF}_4$  et une phase gazeuse avec 0,092 mol de HF et 0,454 mol de  $\text{H}_2\text{O}$ , soit  $p_{\text{HF}} = 0,168$  bar et  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,832$  bar.

*Remarque* : On aurait pu penser faire l'hypothèse d'une réaction quasi-totale pour simplifier la résolution. Ce n'est pas aberrant, car  $K^\circ = 900$  est une constante assez élevée... mais pas gigantesque non plus... On peut tout de même tenter !

L'hypothèse conduit alors à :  $\xi \approx \xi_{\text{max}} = 0,250$  mol, ce qui donne le tableau d'avancement :

	$\text{UO}_{2(s)}$	$\text{HF}_{(g)}$	$\text{UF}_{4(s)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
apporté	1,00	1,00	0	0
état final	0,750	$\epsilon$ (traces)	0,250	0,500

(quantités de matière en mol)

Il faut maintenant **vérifier l'hypothèse**, c'est-à-dire calculer la quantité résiduelle  $\epsilon$  pour vérifier qu'elle est bien négligeable devant 1,00 mol de HF qu'on avait au départ. Pour cela, on applique la loi de Guldberg et Waage, sachant que maintenant  $p_{\text{H}_2\text{O}} \approx p = 1$  bar puisque  $\text{H}_2\text{O}$  est quasiment le seul gaz :

$$K^\circ = 900 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p^{\circ 2}}{p_{\text{HF}}^4}$$
$$\Rightarrow P_{\text{HF}} = \sqrt[4]{1/900} \text{ bar} = 0,183 \text{ bar}$$

Cela impliquerait une fraction molaire de 0,183 pour HF, soit  $\epsilon = 0,183 \times 0,500 \approx 0,09$ ... On ne peut pas vraiment dire que 0,09 soit négligeable devant 1,00... à moins de se contenter de résultats à 10% près, ce qui semble être une précision insuffisante au vu des données de l'exercice qui ont toutes trois chiffres significatifs. L'hypothèse est donc **rejetée** (on peut toutefois dire qu'elle fournit un résultat

approché à 10% près).

Pour obtenir les résultats précis encadrés précédemment, il n'y avait donc pas d'autre moyen que de résoudre l'équation du deuxième degré.

4) Pour la même raison que précédemment (pression initiale nulle de  $H_2O$ ), on a  $Q_{ini} = 0 < K^\circ$ . La réaction va donc évoluer dans le sens direct, et le tableau d'avancement est maintenant :

	$UO_{2(s)}$	$HF_{(g)}$	$UF_{4(s)}$	$H_2O_{(g)}$
apporté	0,10	1,00	0	0
état final	$0,10 - \xi'$	$1,00 - 4\xi'$	$\xi'$	$2\xi'$

*(quantités de matière en mol ;  $\xi$  : avancement ;  $\xi' = \frac{\xi}{\text{mol}}$ )*

La différence avec la question précédente est que le réactif limitant est maintenant  $UO_{2(s)}$  ; c'est en effet lui dont la quantité s'annulerait la première, si on augmentait l'avancement arbitrairement jusqu'à la valeur  $\xi_{max} = 0,10$  mol. Or  $UO_{2(s)}$  est un corps condensé pur. Il n'est donc pas certain que l'état final soit un état d'équilibre chimique, le solide  $UO_{2(s)}$  étant susceptible de disparaître totalement.

On raisonne donc ainsi : Supposons qu'il y ait suffisamment de solide  $UO_{2(s)}$  pour qu'on atteigne l'équilibre chimique, c'est-à-dire  $Q = K^\circ$ , avant sa disparition totale. Dans ce cas, on résout le problème comme dans la question 3. La seule valeur qui a changé dans cette question est la quantité de  $UO_2$ , mais cette quantité n'était pas intervenue dans la résolution. On trouve donc toujours que l'avancement permettant d'atteindre l'équilibre chimique est  $\xi = 0,227$  mol.

Or cette valeur est supérieure à la quantité apportée de  $UO_2$ , c'est-à-dire à l'avancement maximal  $\xi_{max} = 0,10$  mol ! **Il est donc impossible d'atteindre cet avancement, l'hypothèse d'un état final d'équilibre est invalidé.** Par conséquent, on en déduit que **la réaction est rigoureusement totale**, et qu'on a donc :  $\xi = \xi_{max} = 0,10$  mol, ce qui donne le tableau d'avancement :

	$UO_{2(s)}$	$HF_{(g)}$	$UF_{4(s)}$	$H_2O_{(g)}$
apporté	0,10	1,00	0	0
état final	0	0,60	0,10	0,20

*(quantités de matière en mol)*

Conclusion :

Dans l'état final, 0,10 mol de solide  $UF_4$  se trouve en présence d'une phase gazeuse contenant 0,60 mol de  $HF$  et 0,20 mol de  $H_2O$ , soit  $p_{HF} = 0,75$  bar et  $p_{H_2O} = 0,25$  bar.

*Remarque* : Même sans avoir résolu la question 3, on pouvait tout de même trouver aisément ce résultat. En effet, comme  $K^\circ = 900$ , ce qui semble assez élevé, et que le réactif limitant est un corps condensé pur, on pouvait logiquement faire **l'hypothèse d'une réaction totale**. On trouvait alors le tableau d'avancement précédent pour  $\xi = \xi_{max} = 0,10$  mol et donc les pressions partielles  $p_{HF} = 0,75$  bar et  $p_{H_2O} = 0,25$  bar.

Mais il fallait alors **vérifier l'hypothèse**. Pour cela, on calculait  $Q = \frac{p_{H_2O}^2 p^{o2}}{p_{HF}^4} = \frac{0,25^2 \times 1^2}{(0,75)^2} = 0,20$ , qui est bien inférieur à  $K^\circ = 900$ . La rupture d'équilibre s'est bien produite avant que  $Q$  n'ait atteint la valeur de  $K^\circ$ . L'hypothèse était ainsi validée.

## II) Le phénol en solution aqueuse

1) Le mot « toxique » est associé à un danger de mort. Le 2<sup>ème</sup> pictogramme, celui de la tête de mort, est donc associé aux phrases **H301**, **H311** et **H331**, qui précisent chacune de quelle manière le phénol est susceptible de pénétrer dans l'organisme.

Le premier pictogramme (« corrosif ») est associé à la phrase H314.

Enfin, le 3<sup>ème</sup> pictogramme indique des effets néfastes dans l'organisme, mais pas forcément perceptibles immédiatement. Les phrases **H341** et H373 précisent ces risques.

2) Il s'agit de convertir la solubilité massique en solubilité molaire :

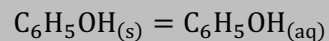
$$s = \frac{s_m}{M} = 1,04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Remarque : on doit bien donner trois chiffres significatifs pour  $s$  car, le premier chiffre étant un « 1 », cela correspond à une précision de l'ordre du %, à peu près identique à celle donnée sur  $s_m$  où le premier chiffre est un « 9 ».

Quand on hésite sur le nombre de chiffres significatifs à garder, en l'absence d'indication plus précise sur les incertitudes, il est conseillé de modifier la donnée source d'un chiffre significatif et de constater l'effet que cela a sur le résultat. Ici, si on prenait la valeur  $97 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  pour  $s_m$ , le résultat serait  $1,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le chiffre des centièmes de  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est donc bien celui qui correspond à la précision de la donnée : «  $s_m = 98 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ».

La concentration maximale du phénol en solution aqueuse est  $s = 1,04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

3) La réaction de dissolution d'une espèce moléculaire est simplement :



Le quotient réactionnel associé à cette équation est :

$$Q = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{c^\circ}$$

Pour déterminer la valeur de la constante d'équilibre  $K^\circ$ , il faut se placer dans une **situation d'équilibre**, c'est-à-dire une **solution saturée** (solution en présence d'un excès de solide).

Dans ce cas, on sait que  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]_{eq} = s = 1,04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et on peut appliquer la loi de Guldberg et Waage :

$$K^\circ = Q_{eq} = \frac{s}{c^\circ} = 1,04$$

On sait toutefois qu'assimiler activité et concentration à pour des solutions dont les concentrations en solutés est de l'ordre de la  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est souvent une grossière approximation. On donnera donc plutôt une valeur arrondie :

$$K^\circ \approx 1$$

4) La solution doit être préparée dans une fiole jaugée de volume  $V_f = 100 \text{ mL}$ . Comme on veut une concentration  $C_1$ , la quantité de matière de phénol à introduire est :

$$n = C_1 V_f$$

Comme le phénol est un solide, il faut prélever cette quantité au moyen d'une balance, donc peser une masse :

$$m = nM = C_1 V_f M = 0,188 \text{ g}$$

Protocole :

- Étant donnée la forte toxicité du phénol, y compris par contact cutané et par inhalation des vapeurs, se munir de gants et de lunettes de protection et travailler impérativement sous une

hotte bien ventilée, derrière une vitre de sécurité.

- Peser précisément  $m = 188$  mg de phénol dans une coupelle.
- L'introduire dans une fiole jaugée de 100 mL.
- Rincer la coupelle avec de l'eau distillée à récupérer dans la fiole, puis ajouter de l'eau distillée en s'arrêtant nettement avant le trait de jauge.
- Boucher et agiter jusqu'à dissolution complète (il se produit  $C_6H_5OH_{(s)} \rightarrow C_6H_5OH_{(aq)}$ ).
- Faire la mise au trait avec de l'eau distillée, boucher et agiter.

5) On calcule tout d'abord les concentrations apportées des deux réactifs.

Après le mélange, on obtient une solution de volume  $V_1 + V_2 = 40,0$  mL. La concentration apportée de phénol est donc :

$$[C_6H_5OH_{(aq)}]_0 = \frac{C_1 V_1}{V_1 + V_2} = 0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'hydroxyde de sodium étant un solide ionique, son équation de dissolution est  $NaOH_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ . L'apport d'une mole de NaOH correspond donc à l'apport d'une mole d'ions  $Na^+$  et une mole d'ions  $HO^-$ . D'où :

$$[HO^-_{(aq)}]_0 = [Na^+_{(aq)}]_0 = \frac{C_2 V_2}{V_1 + V_2} = 0,0400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Le quotient réactionnel de la réaction (R) s'exprime à chaque instant par :

$$Q = \frac{[C_6H_5O^-_{(aq)}]^{c^\circ}}{[C_6H_5OH_{(aq)}][HO^-_{(aq)}]}$$

Initialement,  $[C_6H_5O^-_{(aq)}]_0 = 0$ , donc  $Q = 0 < K^\circ$  : la réaction se met donc à évoluer dans le sens direct.

Au fur et à mesure que la réaction avance,  $[C_6H_5O^-_{(aq)}]$  augmente et  $[C_6H_5OH_{(aq)}]$  et  $[HO^-_{(aq)}]$  diminuent, donc  $Q$  augmente et se rapproche de  $K^\circ$ . Si  $Q$  atteint la valeur  $K^\circ$ , la réaction s'arrête : c'est l'équilibre chimique. Notons que les réactifs étant tous deux des solutés, la rupture d'équilibre est impossible.

On réalise un tableau d'avancement *volumique*, ce qui est pertinent car le système est constitué d'une unique phase de volume constant, la solution aqueuse.

	$C_6H_5OH_{(aq)}$	$HO^-_{(aq)}$	$C_6H_5O^-_{(aq)}$	$H_2O_{(l)}$
apporté	0,0100	0,0400	0	solvant
équilibre	$0,0100 - x'$	$0,0400 - x'$	$x'$	solvant

(concentrations en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  $x$  : avancement volumique ;  $x' = x/c^\circ$ )

On détermine  $x$  en appliquant la loi de l'équilibre chimique (loi de Guldberg et Waage) :

$$K^\circ = 1,0 \cdot 10^{+4} = \frac{x'}{(0,0100 - x')(0,0400 - x')}$$

En développant, on obtient une équation du second degré, que l'on sait a priori résoudre.

*Attention cependant. La résolution donne  $x'$  très voisin de 0,0100. Il faut donc garder davantage de chiffres significatifs pour  $x'$  pour calculer la concentration résiduelle de  $C_6H_5OH_{(aq)}$ , mais alors on n'est plus cohérent avec la précision de la concentration initiale quand on effectue  $0,0100 - x'$ .*

Il est donc plus pertinent, sans même calculer  $x'$  par l'équation du second degré, de faire directement **l'hypothèse que la réaction sera quasi-totale**. On peut y penser dès le départ en constatant que  $K^\circ \gg 1$ , ce qui révèle une réaction a priori très favorable dans le sens direct.

Dans le cadre de cette hypothèse, on trouve donc immédiatement  $x' \approx x_{max} = 0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , le réactif limitant étant le phénol. Le tableau d'avancement devient :

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-_{(\text{aq})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
apporté	0,0100	0,0400	0	solvant
équilibre	$\epsilon$ (traces)	0,0300	0,0100	solvant

(concentrations en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  $x$  : avancement volumique ;  $x' = x/c^\circ$ )

Il faut maintenant calculer la concentration résiduelle de phénol grâce à la loi de l'équilibre chimique :

$$K^\circ = 1,0 \cdot 10^{+4} = \frac{0,0100}{0,0300\epsilon}$$

On trouve alors :

$$\epsilon = \frac{0,0100}{0,0300 \times 1,0 \cdot 10^{+4}} = 3,3 \cdot 10^{-5}$$

On constate que l'on a bien sans aucun problème  $\epsilon \ll 0,0100$ , **l'hypothèse est parfaitement valide**, on peut même garantir tous les chiffres significatifs. La réaction était bien quasi-totale.

Dans l'état d'équilibre, les concentrations sont :

$$\begin{aligned} [\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-_{(\text{aq})}] &= 0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}] &= 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{HO}^-_{(\text{aq})}] &= 0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{Na}^+_{(\text{aq})}] &= 0,0400 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

6) On peut reconstituer l'état d'équilibre précédent en apportant les ions  $\text{HO}^-$  et les ions  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  aux concentrations d'équilibre précédentes, respectivement  $0,0300$  et  $0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . En effet, la réaction évoluera alors dans le sens indirect, pour recréer  $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de phénol, ce qui est une quantité négligeable :

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})}$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-_{(\text{aq})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
apporté	0	0,0300	0,0100	solvant
équilibre	$\epsilon = 3,3 \cdot 10^{-5}$	$0,0300 + \epsilon$ $\approx 0,0300$	$0,0100 - \epsilon$ $\approx 0,0100$	solvant

On veut préparer  $V_f = 40,0 \text{ mL}$  de solution, il faut donc apporter :

$$n_A = (0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})V_f$$

... d'ions  $\text{HO}^-$  à partir de la solution (S2), donc en prélever un volume :

$$V_A = \frac{n_A}{C_2} = \frac{0,0300 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{C_2} V_f = 15,0 \text{ mL}$$

Et il faut apporter :

$$n_B = (0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})V_f$$

... d'ions phénolate  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  à partir du solide  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ , ce qui représente une masse :

$$m_B = n_B M = (0,0100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})V_f M = 46 \text{ mg}$$

Protocole :

- Peser précisément  $m = 46 \text{ mg}$  de phénolate de sodium dans une coupelle.
- L'introduire dans une fiole jaugée de  $40 \text{ mL}$ .
- Rincer la coupelle avec de l'eau distillée à récupérer dans la fiole, puis ajouter de l'eau distillée à moitié de la fiole.
- Boucher et agiter jusqu'à dissolution complète (il se produit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}_{(\text{s})} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ).

- Prélever 15,0 mL de la solution (S2) avec une pipette graduée (ou jaugée si on en a une de 15 mL) et les introduire dans la fiole.
- Boucher et agiter.
- Faire la mise au trait avec de l'eau distillée, boucher et agiter.

### III) Détermination de la teneur en ion salicylate dans une crème contre l'acné

#### Complexation des ions salicylate avec les ions ferriques

1) L'équation de la réaction (R) s'obtient en faisant la somme des équations des réactions (R1) et (R2), de constantes d'équilibre respectives  $K^{\circ}_1$  et  $K^{\circ}_2$ . Sa constante d'équilibre vérifie donc :

$$K^{\circ} = K^{\circ}_1 \times K^{\circ}_2$$

On retrouve donc la valeur de la constante  $K^{\circ}_2$  ( $K_a$  du couple  $\text{Sal}^-/\text{Sal}^{2-}$ ) en calculant :

$$K^{\circ}_2 = \frac{K^{\circ}}{K^{\circ}_1} = 10^{+2,9-16,5} = 10^{-13,6}$$

$$K^{\circ}_2 = 10^{-13,6}$$

2) Une solution du solide ionique NaSal de concentration  $C_{1,1}$  contient en réalité les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Sal}^-$ , chacun à la concentration  $C_{1,1}$ . Après le mélange on obtient donc :

$$[\text{Na}^+]_0 = [\text{Sal}^-]_0 = \frac{C_{1,1}V_1}{V_1 + V_2} = 9,90 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Une solution du solide ionique  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  de concentration  $C_2$  contient en réalité les ions  $\text{Fe}^{3+}$  à la concentration  $C_2$  et les ions  $\text{NO}_3^-$  à la concentration  $3C_2$ . Après le mélange, on obtient donc :

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = \frac{C_2V_2}{V_1 + V_2} = 9,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{NO}_3^-]_0 = \frac{3C_2V_2}{V_1 + V_2} = 29,70 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Les concentrations apportées dans le mélange sont :

$$[\text{Na}^+]_0 = [\text{Sal}^-]_0 = 9,90 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = 9,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{NO}_3^-]_0 = 29,70 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3) En notant  $x$  le nombre représentant l'avancement volumique dans l'état final, exprimé en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , le tableau d'avancement s'écrit :

	$[\text{Sal}^-]$	$[\text{Fe}^{3+}]$	$[\text{Comp}^+]$
Concentrations apportées	$9,90 \cdot 10^{-5}$	$9,90 \cdot 10^{-3}$	0
Concentrations à l'état final	$9,90 \cdot 10^{-5} - x$	$9,90 \cdot 10^{-3} - x$	$x$

(unité :  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )

4) Le quotient réactionnel de la réaction (R) a pour expression :

$$Q = \frac{[\text{Comp}^+][\text{H}^+]}{[\text{Sal}^-][\text{Fe}^{3+}]}$$

Initialement  $[\text{Comp}^+] = 0$ , donc  $Q_0 = 0 < K^{\circ}$ . La réaction va évoluer dans le sens direct pour créer du complexe.

Le réactif limitant est le soluté  $\text{Sal}^-$ . S'il venait à s'épuiser totalement, alors sa concentration tendrait vers 0, et donc le quotient réactionnel vers  $+\infty$ . Ceci est impossible sans que  $Q$  atteigne la valeur  $K^\circ$  :

L'état final est nécessairement un état d'équilibre.

5) Pour trouver la valeur  $x_{eq}$  de l'avancement à l'équilibre, on écrit la loi de Guldberg et Waage et on exprime le quotient réactionnel :

$$Q_{eq} = K^\circ$$

$$\frac{[\text{Comp}^+]_{eq}[\text{H}^+]_{eq}}{[\text{Sal}^-]_{eq}[\text{Fe}^{3+}]_{eq}} = K^\circ$$

La concentration  $[\text{H}^+]_{eq} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est imposée par le tampon. Les autres concentrations s'expriment en fonction de  $x_{eq}$  d'après le tableau d'avancement de la question 3. L'équation à résoudre pour trouver  $x_{eq}$  est donc :

$$\frac{x_{eq} \cdot 10^{-3}}{(9,9 \cdot 10^{-5} - x_{eq}) \cdot (9,9 \cdot 10^{-3} - x_{eq})} = K^\circ$$

6) On constate que le réactif  $\text{Fe}^{3+}$  est apporté en très grand excès par rapport au réactif  $\text{Sal}^-$ , puisque  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 100[\text{Sal}^-]_0$ . Par conséquent, la variation relative de  $[\text{Fe}^{3+}]$  ne pourra être que très faible. On fait donc l'hypothèse qu'on aura à chaque instant, et donc à l'état final :  $[\text{Fe}^{3+}] \approx [\text{Fe}^{3+}]_0$ .

De plus, on constate que  $K^\circ = 10^{+2,9} \gg 1$ . Pour que  $Q_{eq}$  prenne une valeur aussi élevée, il est plausible que la concentration de  $[\text{Sal}^-]_{eq} = \epsilon$  soit très faible, probablement négligeable par rapport à la valeur initiale  $[\text{Sal}^-]_0$ , autrement dit que la réaction aura été quasi-totale pour atteindre l'équilibre.

7) Dans le cadre de l'hypothèse précédente, on peut postuler que l'avancement  $x_{eq}$  est quasiment égal à l'avancement maximal  $x_{max} = [\text{Sal}^-]_0$ .

L'équation de Guldberg et Waage s'écrit alors :

$$\frac{[\text{Comp}^+]_{eq}[\text{H}^+]_{eq}}{[\text{Sal}^-]_{eq}[\text{Fe}^{3+}]_{eq}} = K^\circ$$

$$\frac{(9,9 \cdot 10^{-5}) \cdot 10^{-3}}{\frac{\epsilon}{c^\circ} \cdot 9,9 \cdot 10^{-3}} = K^\circ$$

On en déduit :

$$\epsilon = \frac{10^{-5}}{K^\circ} \cdot c^\circ = 10^{-7,9} \cdot c^\circ = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Cette concentration est bien négligeable devant  $[\text{Sal}^-]_0 = 9,90 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  : l'hypothèse d'une réaction quasi-totale est validée.

L'avancement final vaut donc  $9,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , ce qui est représenté 1% de  $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 9,90 \cdot$

$10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On avait donc bien raison de considérer cette concentration comme quasi-constante.

La réaction (R) forme le complexe de manière quasi-totale.  
On a donc  $x_{eq} = [\text{Comp}^+]_{eq} \approx [\text{Sal}^-]_0 = 9,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Notons que c'est bien cette valeur que l'on retrouve dans le tableau de résultats donné dans la suite de l'énoncé (arrondie à  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

### Détermination du coefficient $k$ de la loi de Beer-Lambert pour le complexe $\text{Comp}^+$

8) Dans le tube numéro 1, l'absorbance est telle que :  $0,1 < A_1 < 0,2$ . L'incertitude se calcule donc, selon l'indication de l'énoncé, par :



$$u(A_1) = \frac{0,05A_1}{\sqrt{3}}$$

Dans les autres tubes, l'absorbance est telle que :  $0,1 < A_i < 1,0$ . L'incertitude se calcule donc, selon l'indication de l'énoncé, par :

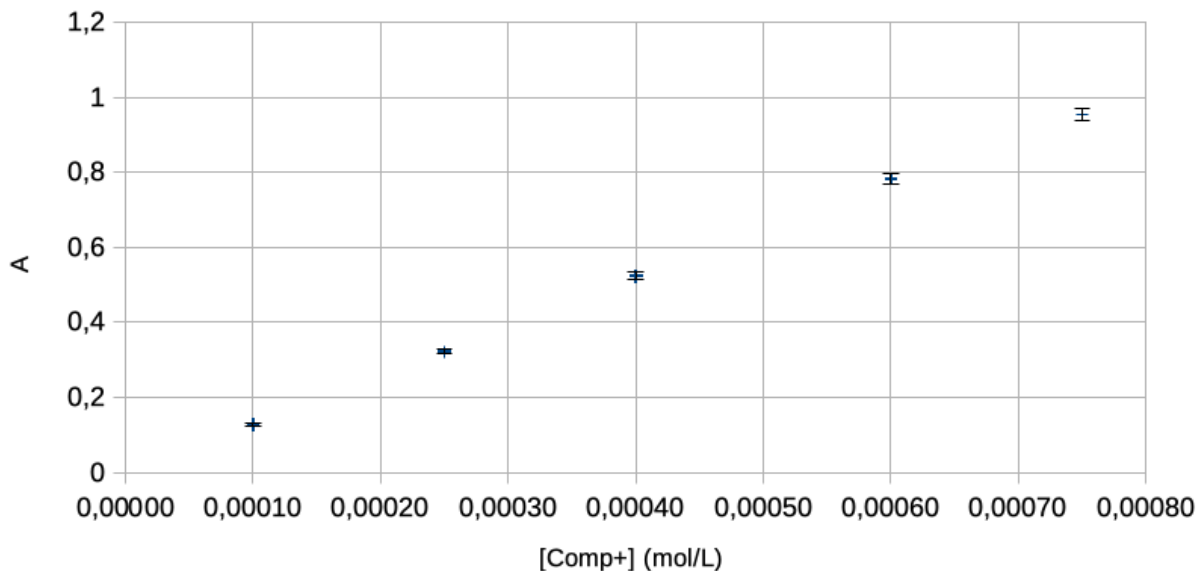
$$u(A_i) = \frac{0,03A_i}{\sqrt{3}}$$

Les valeurs sont reportées dans la dernière ligne du tableau :

	A	B	C	D	E	F	G
1	Numéro du tube i		1	2	3	4	5
2	Concentration $C_{1,i}$	mol/L	0,010	0,025	0,040	0,060	0,075
3	$[Comp^+]_i$	mol/L	0,00010	0,00025	0,00040	0,00060	0,00075
4	$A_i$		0,128	0,322	0,524	0,783	0,954
5	$u(A_i)$		0,0037	0,0056	0,0091	0,014	0,017

9)

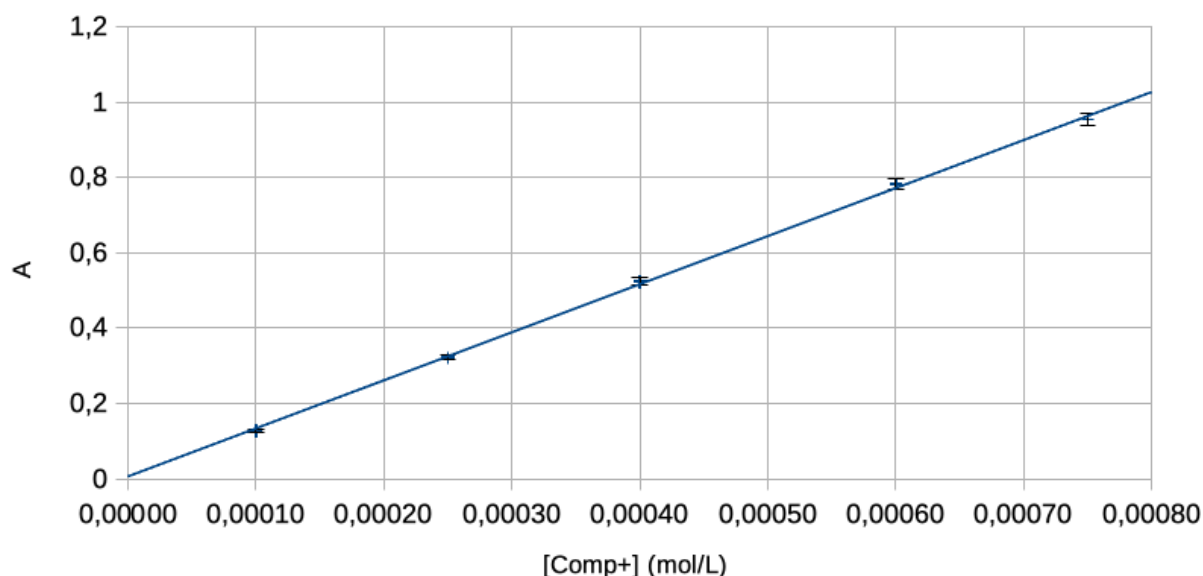
Absorbance en fonction de  $[Comp^+]$



**10)** On ajoute la droite de régression linéaire  $y = a \cdot x + b$ , dont les valeurs de l'ordonnée à l'origine  $b = 0,00438$  et de la pente  $a = 1281$  L/mol se trouvaient dans les cellules B9 et B10 du tableau fourni.

Sur papier millimétré, on place deux points éloignés (par exemples, d'abscisses 0 et 0,00080 mol/L et d'ordonnées calculées à partir de l'équation), puis on trace la droite passant par ces deux points.

### Absorbance en fonction de [Comp+]



11) On constate :

- que la droite de régression traverse toutes les barres d'incertitude (ou quasiment pour le premier point), celles-ci étant très petites par rapport à l'écart entre les points ; une corrélation affine est donc validée expérimentalement entre  $A$  et  $[Comp^+]$  ;
- que l'ordonnée à l'origine  $b = 0,00438$  est bien plus petite que la moyenne des incertitudes  $u(A_i)$  ; ceci est compatible avec une ordonnée à l'origine nulle, c'est-à-dire avec un **modèle linéaire**.

Conclusion :

Les résultats expérimentaux sont compatibles avec la loi de Beer-Lambert, c'est-à-dire une relation linéaire  $A = k \cdot [Comp^+]$ .

*Remarque :* Si on avait tracé avec soin le graphe, on pouvait juger à l'œil qu'aucun point expérimental n'était distant de la droite de régression de plus du double d'une barre d'incertitude. Il n'était donc pas indispensable, pour gagner du temps, de calculer les résidus normalisés. Si on le faisait, on trouverait :

	A	B	C	D	E	F	G
1	Numéro du tube i		1	2	3	4	5
2	Concentration $C_{1,i}$	mol/L	0,010	0,025	0,040	0,060	0,075
3	$[Comp^+]_i$	mol/L	0,00010	0,00025	0,00040	0,00060	0,00075
4	$A_i$		0,128	0,322	0,524	0,783	0,954
5	$u(A_i)$		0,0037	0,0056	0,0091	0,014	0,017
6	résidus normalisés		-1,20	-0,45	0,82	0,76	-0,65
7							
8							
9		O.O.	0,004384615				
10		pente	1280,512821				

N.B. La cellule C9 est remplie avec :

$$=(C4-($C9+$C10*C3))/C5$$

On voit bien que tous les résidus normalisés ont une valeur absolue inférieure à 2.

La répartition des résidus ne peut pas vraiment être discutée sur un nombre aussi réduit de points.

12) La loi étant maintenant supposée valide, le moyen le plus rapide d'estimer le facteur de

proportionnalité  $k$  et son incertitude est de calculer tous les rapports  $\frac{A_i}{[\text{Comp}^+]_i}$ , d'en calculer la moyenne et l'écart-type. On divise alors cette dernière valeur par  $\sqrt{5}$  pour évaluer l'incertitude-type sur la moyenne, puisqu'il y a 5 valeurs dans l'échantillon.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	Numéro du tube i		1	2	3	4	5			
2	Concentration $C_{1,i}$	mol/L	0,010	0,025	0,040	0,060	0,075			
3	$[\text{Comp}^+]_i$	mol/L	0,00010	0,00025	0,00040	0,00060	0,00075			
4	$A_i$		0,128	0,322	0,524	0,783	0,954			
5	$u(A_i)$		0,0037	0,0056	0,0091	0,014	0,017			
6	résidus normalisés		-1,20	-0,45	0,82	0,76	-0,65	moyenne	écart-type	inc-type sur moy
7	facteur $k_i$		1280	1288	1310	1305	1272	1291	16,18641406	7,238784428342

En conclusion :

$$k = 1291 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$u(k) = 7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$$

*Remarque :* Même si la métrologie convient généralement de garder deux chiffres significatifs sur l'incertitude, il paraît plus pertinent ici d'arrondir à l'unique chiffre « 7 ». Cette incertitude a été en effet évaluée assez grossièrement puisqu'il n'y a que 5 valeurs dans l'échantillon.

### Analyse de la crème contre l'acné

**13)** Connaissant maintenant le facteur de proportionnalité de la loi de Beer-Lambert dans les conditions de cette expérience, on l'applique pour retrouver la valeur de la concentration du complexe dans le tube n°6 :

$$[\text{Comp}^+]_6 = \frac{A_6}{k} = 6,429 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Comme  $0,2 < A_6 < 1,0$ , l'incertitude sur la valeur de  $A_6$  est :

$$u(A_6) = \frac{0,03A_6}{\sqrt{3}} = 0,014$$

On évalue donc l'incertitude sur la valeur de  $[\text{Comp}^+]_6$  par la formule approchée de propagation des incertitudes pour les produits ou les quotients :

$$u([\text{Comp}^+]_6) \approx [\text{Comp}^+]_6 \times \sqrt{\left(\frac{u(A_6)}{A_6}\right)^2 + \left(\frac{u(k)}{k}\right)^2} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

En conclusion :

$$[\text{Comp}^+]_6 = 6,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$u([\text{Comp}^+]_6) = 0,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

**14)** Comme on l'a établi dans la première partie du problème, la concentration en complexe formé dans le tube  $[\text{Comp}^+]_i$  est liée à la concentration en ions salicylate dans la solution de départ  $C_{1,i}$  par :

$$[\text{Comp}^+]_i = \frac{C_{1,i}V_1}{V_1 + V_2}$$

... car la complexation est quasi-totale dans ce protocole.

La concentration en ions  $\text{Sal}^-$  dans l'échantillon de crème est donc :

$$C_{1,6} = \frac{[\text{Comp}^+]_6(V_{\text{crème}} + V_2)}{V_{\text{crème}}}$$

On en déduit la masse d'ions salicylate correspondante :

$$m_{\text{Sal}^-} = M(\text{Sal}^-) \times C_{1,6} \times V_{\text{crème}} = M(\text{Sal}^-)[\text{Comp}^+]_6(V_{\text{crème}} + V_2)$$

En la rapportant à la masse de l'échantillon ( $m = \rho V_{\text{crème}}$ ), on trouve la fraction massique d'ions

salicylate dans la crème :

$$w = \frac{m_{\text{Sal}^-}}{m} = \frac{M(\text{Sal}^-)[\text{Comp}^+]_6(V_{\text{crème}} + V_2)}{\rho V_{\text{crème}}}$$

$$w = 0,0103539$$

On peut estimer que l'incertitude principale de cette détermination porte sur la mesure de  $[\text{Comp}^+]_6$ . Dans ce cas, on estime :

$$\frac{u(w)}{w} \approx \frac{u([\text{Comp}^+]_6)}{[\text{Comp}^+]_6}$$

$$u(w) = 1,8 \cdot 10^{-4}$$

En conclusion :

L'échantillon de crème testé contient  $w = (1,035 \pm 0,018)\%$  en masse d'ions salicylate.

Ceci est conforme à l'indication « 1% » inscrite sur le tube.

Pour informer plus précisément le consommateur, on pourrait par exemple écrire « entre 1,0 et 1,1% ».