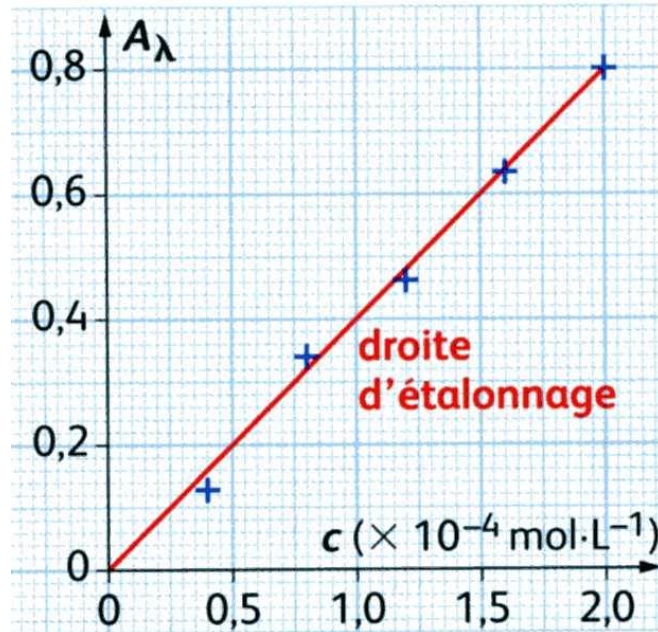


### Exercice Ion thiocyanate (III) (6 pts)

On réalise une gamme d'étalonnage de cinq solutions aqueuses de l'ion thiocyanate (III)  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ . L'absorbance de chaque solution est mesurée à la longueur d'onde  $\lambda = 490 \text{ nm}$  et pour une cuve de largeur  $l = 1,0 \text{ cm}$ . Les résultats sont reportés dans le graphique qui suit :



Un volume  $V = 250 \mu\text{L}$  de salive humaine est ajouté dans une solution d'ions fer (III)  $\text{Fe}^{3+}$  de manière à obtenir un volume  $V' = 10 \text{ mL}$  de solution S. Dans ces conditions, la totalité des ions thiocyanate  $\text{SCN}^-$  contenus dans la salive sont transformés en ion  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ .

On mesure alors une absorbance  $A' = 0,65$  de la solution S dans une cuve de largeur  $l$ .

- 1) Calculer le coefficient directeur  $\alpha$  de la droite d'étalonnage.
- 2) En déduire la valeur du coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  des ions thiocyanate (III)  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ .
- 3) En utilisant la loi de Beer-Lambert, déterminer la concentration molaire  $c'$  en ions thiocyanate (III)  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  de la solution S.
- 4) Calculer la concentration molaire  $c_{\text{salive}}$  en ions thiocyanate (III)  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  dans la salive.

### Exercice n°3 : L'expérience de Lavoisier (9 pts)

En 1775, Antoine-Laurent Lavoisier montra par une expérience que le dioxygène est l'un des constituants de l'air. Pour réaliser cette expérience, il utilisa une masse  $m_{\text{Hg(l)}} = 122,0 \text{ g}$  de mercure (Hg) et un volume d'air qui comprenait une masse  $m_{\text{O}_2(\text{g})} = 0,18 \text{ g}$  de dioxygène. Il obtint une masse  $m_{\text{HgO}} = 2,38 \text{ g}$  de « matière rouge » appelée oxyde de mercure (II) ( $\text{HgO}$ ).

Données : masses molaires atomiques :  $M(\text{Hg}) = 200,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- 1) Ecrire l'équation de la réaction qui s'est produite.
- 2) Calculer les quantités de matière initiales de mercure  $n_{\text{Hg(l)}}$  et de dioxygène  $n_{\text{O}_2(\text{g})}$ .
- 3) Construire le tableau d'avancement (sans y faire apparaître les valeurs numériques calculées précédemment).
- 4) Calculer l'avancement maximal et déterminer le réactif limitant.
- 5) Décrire le système à l'état final.
- 6) Calculer la masse  $m_{\text{HgO}}$  d'oxyde de mercure à l'état final et comparer cette valeur à celle obtenue par Lavoisier.



**Ion thiocyanate (III) (6 pts)**

- 1) On utilise deux points de la droite : l'origine et le pt de coordonnées  $(2,0 \cdot 10^{-4} ; 0,80)$ . Par conséquent  $\alpha = (0,80 - 0) / (2,0 \cdot 10^{-4} - 0) = 4,0 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ . **1 pt**
- 2) Loi de Beer-Lambert  $A = \epsilon \times l \times c$   
 La droite d'étalonnage a pour équation  $A = \alpha \times c$ .  
 On en déduit que  $\epsilon \times l = \alpha$  soit  $\epsilon = \alpha / l = 4,0 \cdot 10^3 / 1,0 = 4,0 \cdot 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . **2pts**
- 3) D'après la loi de Beer-Lambert  $A' = \epsilon \times l \times c'$  on a  $c' = A' / (\epsilon \times l) = 0,65 / (4,0 \cdot 10^3 \times 1,0) = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .  
**2pts**
- 4) Il y a la même quantité d'ions dans la salive  $n = n'$  donc  $c_{\text{salive}} \times V = c' \times V'$   
 donc  $c_{\text{salive}} = (c' \times V') / V = (1,6 \cdot 10^{-4} \times 10 \cdot 10^{-3}) / 250 \cdot 10^{-6} = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . **1 pt**

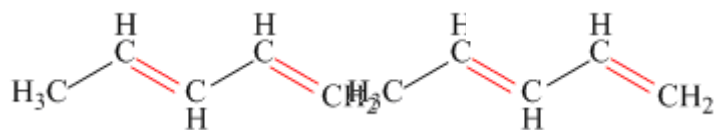
**L'expérience de Lavoisier (9 pts)**

- 1)  $2 \text{ Hg}(l) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2 \text{ HgO}(s)$ . **1 pt**
- 2) Quantités de matière initiales :  $n = m/M$ . **1 pt**  
 $n_{\text{Hg}(l)} = 122,0/200,6 = 6,082 \times 10^{-1} \text{ mol}$ .  
 $n_{\text{O}_2(g)} = 0,18/(2 \times 16,0) = 5,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .
- 3) Tableau d'avancement (expressions littérales) : **2 pts**

Equation de la réaction		$2 \text{ Hg}(l)$	+	$\text{O}_2(g)$	$\longrightarrow$	$2 \text{ HgO}(s)$
Etat du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière				
Etat initial	0	$n_{\text{Hg}(l)}$		$n_{\text{O}_2(g)}$		0
Etat intermédiaire	$x \text{ mol}$	$n_{\text{Hg}(l)} - 2x$		$n_{\text{O}_2(g)} - x$		$2x$
Etat final	$x_{\text{max}}$	$n_{\text{Hg}(l)} - 2x_{\text{max}}$		$n_{\text{O}_2(g)} - x_{\text{max}}$		$2x_{\text{max}}$

- 4) Hypothèse 1 : Hg est le réactif limitant alors  $n_{\text{Hg}(l)} - 2x_{\text{max}} = 0$  **2 pts**  
 soit  $x_{\text{max}} = n_{\text{Hg}(l)} / 2 = 6,082 \times 10^{-1} / 2 = 3,041 \times 10^{-1} \text{ mol}$ .  
 Hypothèse 2 :  $\text{O}_2$  est le réactif limitant alors  $n_{\text{O}_2(g)} - x_{\text{max}} = 0$  soit  $x_{\text{max}} = n_{\text{O}_2(g)} = 5,6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ .  
 On choisit le plus petit des avancements maximal soit l'hypothèse 2.  **$\text{O}_2(g)$  est le réactif limitant.**
- 5) Le dioxygène est le réactif limitant donc  $n_{\text{O}_2(g)} \text{ final} = 0 \text{ mol}$ . **1,5 pts**  
 $n_{\text{Hg}(l)} \text{ final} = n_{\text{Hg}(l)} - 2x_{\text{max}} = 6,082 \times 10^{-1} - 2 \times 5,6 \times 10^{-3} = 6,0 \times 10^{-1} \text{ mol}$  (restant)  
 $n_{\text{HgO}(s)} \text{ formé} = 2x_{\text{max}} = 2 \times 5,6 \times 10^{-3} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .
- 6) La masse d'oxyde de mercure formé est : **1,5 pts**  
 $m_{\text{HgO}(s)} \text{ formé} = n_{\text{HgO}(s)} \text{ formé} \times M_{\text{HgO}(s)} = 1,1 \times 10^{-2} \times (200,6 + 16,0) = 2,4 \text{ g}$ .  
 Cette valeur est **proche de celle obtenue par Lavoisier** en 1775 (2,38g).

**Correction exercice n°4 (8 pts)**



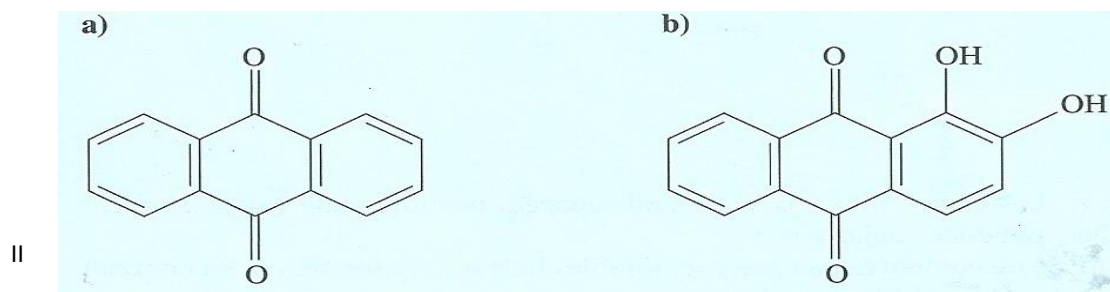
1 pt 1- a) La formule semi développée est:

1 pt b) Les doubles liaisons sont conjuguées car il y a alternance de simples et double liaisons.

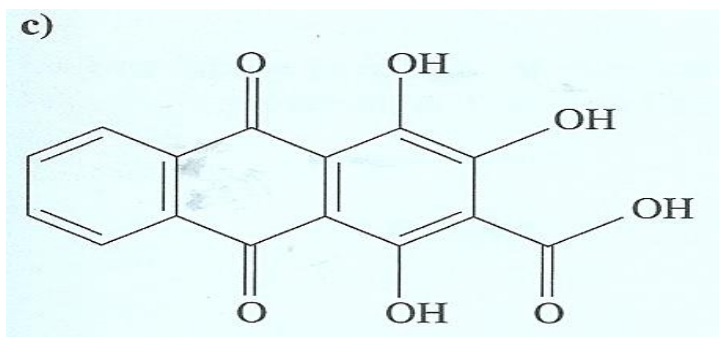
c) 1 pt La molécule peut être colorée car elle possède des doubles liaisons conjuguées, néanmoins elle en compte moins de 7.

2- a) 0,5 pt Entre 210 nm et 240 nm environ.

b) 1 pt Le penta-1,3-diène n'est pas coloré car il absorbe dans le domaine des UV.



II



+1,5 bonus.

2 – Les doubles liaisons sont conjuguées. 0,5 pt

3 - a) Les groupements OH sont les groupements auxochromes. 0,5 pt

b) Ils modifient la couleur d'une molécule en déplaçant l'absorption vers les longueurs d'onde du visible. 0,5 pt

4 – La molécule a) ne possède pas de groupe auxochrome, elle est incolore. 0,5 pt

5 – La molécule c) possède deux groupes auxochromes de plus que la molécule b), ainsi qu'une double liaison conjuguée supplémentaire. 0,5 pt

La longueur d'onde absorbée par la molécule c) sera donc plus grande que celle absorbée par la molécule b): b) est rouge (elle absorbe dans le vert vers 530 nm) et c) est violacée (elle absorbe dans le jaune vers 590 nm). 1 pt

