

EXERCICE 1 (9 points)

UN CHIMISTE QUI MÉRITE D'ÊTRE CONNU : KARL FRIEDRICH MOHR.

Karl Friedrich Mohr est un chimiste allemand ayant vécu au dix-neuvième siècle. Il a introduit de nombreuses techniques qui ont fait progresser la chimie expérimentale. Ses découvertes restent utiles chaque jour dans les laboratoires du monde entier.

L'objectif de cet exercice est d'illustrer, à travers trois exemples, les principaux apports de Mohr à la chimie : le sel de Mohr, le chauffage à reflux et le dosage par titrage.

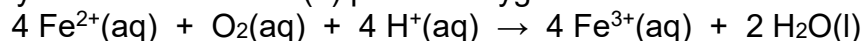
### Le sel de Mohr.

Les ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  sont facilement oxydés en ions fer (III)  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  par le dioxygène de l'air qui se dissout en solution aqueuse. Pour minimiser cette oxydation et permettre la conservation d'une solution d'ions fer (II), Mohr a proposé d'utiliser un solide ionique hydraté de formule chimique :  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ . En son honneur, ce solide est nommé le « sel de Mohr ».

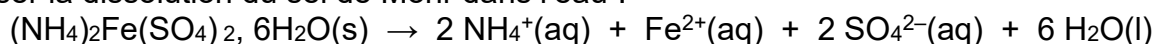
### Données :

- Masses molaires atomiques :  
 $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  
 $M(\text{S}) = 32,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M(\text{Fe}) = 55,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;
- Le sel de Mohr contient des ions ammonium  $\text{NH}_4^+$ , des ions fer (II)  $\text{Fe}^{2+}$  et des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$ .

**Q1.** Écrire les demi-équations électroniques des couples oxydant-réducteur  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{O}_2(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ . Utiliser ces demi-équations pour justifier l'équation de la réaction qui modélise l'oxydation des ions fer (II) par le dioxygène en milieu acide :



On prépare un volume  $V$  de valeur égale à 100,0 mL d'une solution aqueuse de sel de Mohr en dissolvant une masse  $m$  de solide de valeur égale à 2,00 g. L'équation suivante permet de modéliser la dissolution du sel de Mohr dans l'eau :



**Q2.** Vérifier que la valeur de la masse molaire  $M$  sel du sel de Mohr est égale à  $392,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Q3.** Calculer la valeur de la concentration  $c$  en soluté apporté. Montrer alors l'intérêt du sel de Mohr en expliquant comment on peut connaître simplement la concentration en quantité de matière  $[\text{Fe}^{2+}]$  des ions fer (II) présents dans la solution obtenue.

## Le chauffage à reflux.

Mohr a mis au point le dispositif dit du « chauffage à reflux », représenté figure 1, qui a révolutionné la chimie de synthèse.

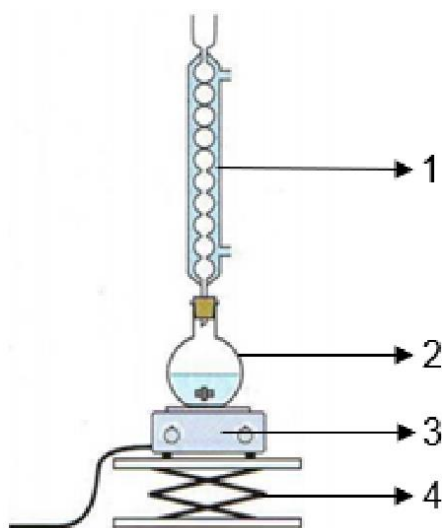
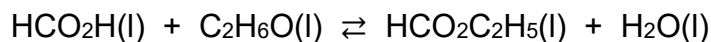


Figure 1. Montage du chauffage à reflux.

**Q4.** Nommer sur la copie les éléments du montage de la figure 1 numérotés de 1 à 4.

On s'intéresse à la synthèse d'un ester à l'odeur de rhum : le méthanoate d'éthyle. Le mélange réactionnel est constitué d'un volume  $V_{Ac}$  d'une valeur égale à 7,0 mL d'acide méthanoïque, d'un volume  $V_{Al}$  d'une valeur égale à 10,0 mL d'éthanol et de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. La transformation d'estérification qui se déroule dans le ballon peut être modélisée par l'équation de réaction suivante :



### Tableau de données :

Espèce chimique	Formule semi-développée et masse molaire moléculaire	Température d'ébullition	Pictogramme(s) de sécurité
Acide méthanoïque	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{OH} \\    \\ \text{O} \end{array}$ $M_{Ac} = 46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	100,7°C	
Éthanol	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ $M_{Al} = 46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	78,5°C	
Méthanoate d'éthyle	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array}$ $M_{Es} = 74,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	54,3°C	 

- Q5.** Nommer les groupes caractéristiques présents dans ces trois molécules.
- Q6.** Représenter la formule topologique du méthanoate d'éthyle.
- Q7.** Citer deux avantages d'un chauffage à reflux et indiquer une précaution à respecter pour réaliser cette synthèse.
- Q8.** Indiquer le rôle joué par l'acide sulfurique qui n'apparaît pas dans l'équation de la réaction de synthèse.

**Données :**

- Masse volumique de l'acide méthanoïque :  $\rho_{Ac} = 1,22 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  ;
  - Masse volumique de l'éthanol :  $\rho_{Al} = 0,79 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$  ;
- Q9.** À l'aide des données, calculer les valeurs des quantités de matière en acide méthanoïque  $n_{Ac}$  et en alcool  $n_{Al}$  des réactifs dans l'état initial. Justifier que l'éthanol est le réactif limitant.
- Q10.** Dans les conditions de l'expérience, la valeur du rendement  $R$  de la synthèse est égale à 0,70. Calculer la valeur de la masse d'ester  $m$  produite dans ces conditions.

Pour optimiser le rendement de cette synthèse, il est possible de mettre en œuvre un montage de distillation fractionnée représenté figure 2.

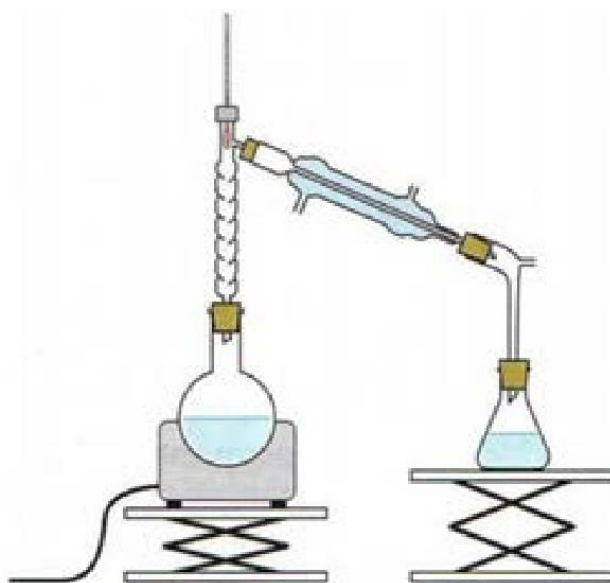


Figure 2. Montage de distillation fractionnée.

- Q11.** À l'aide des températures d'ébullition fournies dans le tableau de données, expliquer en quoi le montage de distillation fractionnée permet d'optimiser le rendement de la synthèse du méthanoate d'éthyle.

**Le dosage par titrage.**

Karl Friedrich Mohr est l'inventeur de la technique du dosage par titrage qui met en jeu une transformation chimique afin de déterminer la quantité de matière d'une espèce chimique en solution. Il a conçu l'outil essentiel de cette technique : la burette graduée fermée en son extrémité inférieure par un robinet ou par une « pince de Mohr » (figure 3).



Figure 3. Burette de Mohr dans un dispositif historique de dosage par titrage.

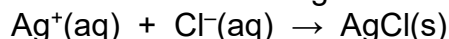
On dispose de deux solutions pour réaliser un dosage par titrage :

- Solution  $S_1$  de chlorure de potassium ( $K^+(aq)$  ;  $Cl^-(aq)$ ) de concentration en quantité de matière en ions chlorure  $c_1$  et de volume  $V_1 = 200,0$  mL.
- Solution  $S_2$  de nitrate d'argent ( $Ag^+(aq)$  ;  $NO_3^-(aq)$ ) de concentration en quantité de matière  $c_2 = 0,080$  mol·L<sup>-1</sup>.

On souhaite connaître la concentration  $c_1$  en quantité de matière en ions chlorure.

**Q12.** Parmi les solutions  $S_1$  et  $S_2$ , identifier la solution titrée et la solution titrante. Puis indiquer quelle solution doit être placée dans la burette.

La solution  $S_2$  de nitrate d'argent est versée lentement. La réaction support du titrage est une réaction qui produit un précipité blanc de chlorure d'argent :



Dans le cas d'un dosage par titrage des ions chlorure, Mohr a montré que l'équivalence pouvait être repérée en présence de chromate de potassium par l'apparition d'un précipité rouge brique. On nomme cette technique de dosage par titrage particulière la « méthode de Mohr ».

Le précipité rouge apparaît pour un volume  $V_{2E}$  de solution  $S_2$  versé de valeur égale à 7,5 mL.

**Q13.** Définir l'équivalence d'un dosage par titrage puis, en exposant votre raisonnement, calculer la valeur de la concentration en quantité de matière en ions chlorure  $c_1$ .

Il est possible aussi de déterminer la concentration en quantité de matière des ions chlorure  $c_1$  par un dosage par titrage conductimétrique. Si l'on mesure la conductivité du mélange réactionnel durant la transformation chimique, on obtient la courbe de la figure 4.

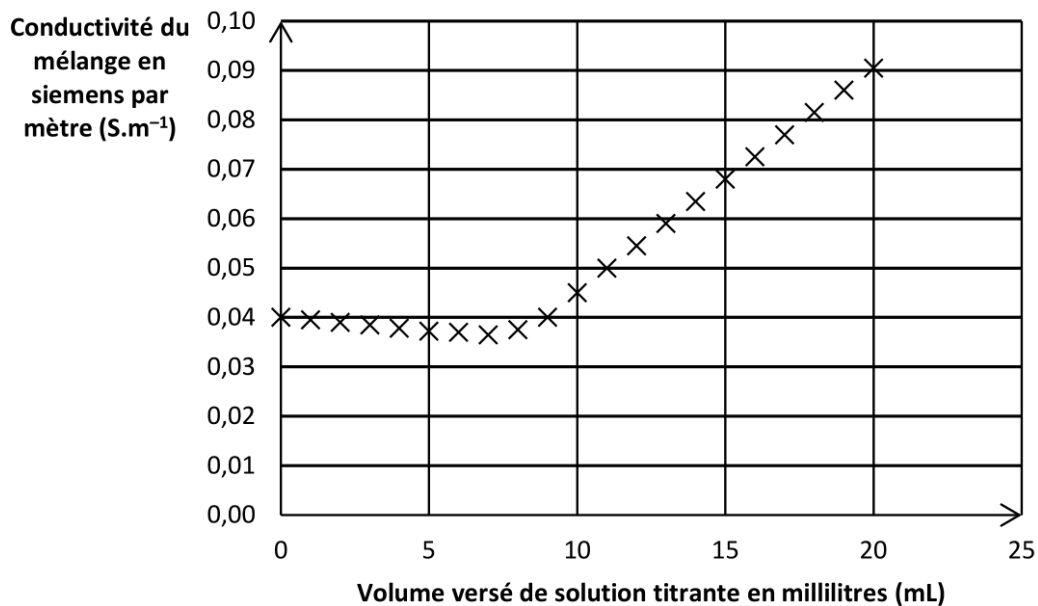


Figure 4. Courbe de dosage par titrage conductimétrique.

**Q14.** Expliquer comment cette courbe permet d'obtenir le volume  $V_{2E}$  de solution titrante versée à l'équivalence du dosage par titrage.

**Données :**

- Conductivité  $\sigma$  d'une solution ionique (loi de Kohlrausch) :  $\sigma = \sum_i \lambda_i \times [ion]_i$  ;
- Conductivités molaires ioniques en  $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$  à 25°C :

$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{Ag}^+$	$\text{NO}_3^-$
7,3	7,6	6,2	7,1

**Q15.** À l'aide des données, justifier sans calcul l'allure de la courbe de la figure 4.

## EXERCICE 2 – Les accélérateurs de particules au service de la médecine (11points)

### La protonthérapie : des particules pour soigner

Les protons peuvent être utilisés pour traiter des tumeurs de manière très localisée, sans endommager les tissus sains adjacents. Pour ce faire, il faut contrôler très précisément la direction et l'énergie cinétique des protons. Dans ce cas, les protons traversent le corps sans libérer d'énergie, s'arrêtent à la position voulue où ils détruisent les cellules cancéreuses en libérant leur énergie.

Pour conférer aux protons la direction et l'énergie voulue, on peut utiliser des accélérateurs linéaires de particules où des particules chargées sont placées dans un champ électrique uniforme.

*D'après l'Institut Curie « Protonthérapie : un lieu de haute technologie »*

Un proton arrive au point O à l'instant  $t = 0$  s avec une vitesse considérée comme nulle et est accéléré jusqu'à acquérir en A l'énergie cinétique voulue  $E_c$ .

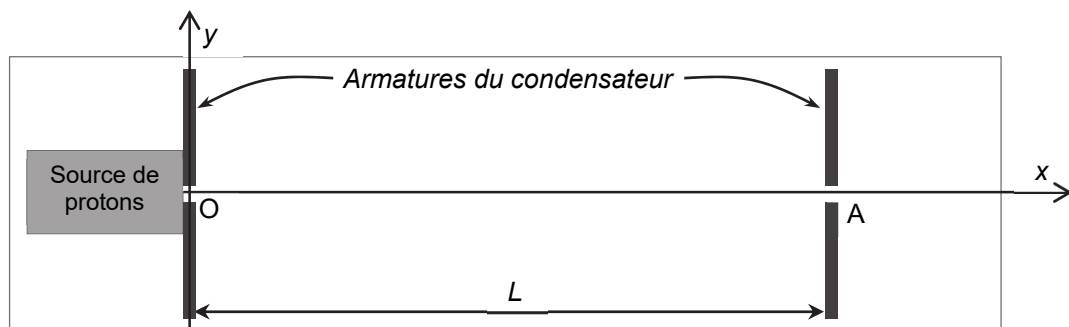


Figure 1. Schéma du dispositif modélisant l'accélérateur linéaire

### Données :

- masse d'un proton :  $m = 1,7 \times 10^{-27}$  kg ;
- charge électrique d'un proton :  $q = 1,6 \times 10^{-19}$  C ;
- distance entre les deux armatures :  $L = OA = 1,0$  m ;
- célérité de la lumière dans le vide :  $c = 3,0 \times 10^8$  m·s<sup>-1</sup> ;
- la norme  $E$  du vecteur champ électrique  $\vec{E}$  créé entre les deux armatures (plaques conductrices) d'un condensateur distantes de  $L$  et soumises à une tension  $U$  est :

$$E = \frac{U}{L}$$

Les deux armatures portent des charges de signes opposés ;

- accélération de la pesanteur terrestre :  $g = 9,8$  m·s<sup>-2</sup> ;
- énergie cinétique d'un proton utilisé en protonthérapie (au point A) :  $E_c(A) = 6,4 \times 10^{-12}$  J.

Dans cet exercice, on cherche à déterminer la valeur de  $E$  à appliquer dans l'accélérateur pour obtenir l'énergie voulue.

On formule l'hypothèse que le poids d'un proton est négligeable devant la force électrique subie par le proton.

- Q1.** Donner l'expression de la valeur  $F_e$  de la norme de la force électrique  $\vec{F}_e$  qui s'exerce sur le proton dans l'accélérateur en fonction du champ  $E$  et de la charge  $q$ .
- Q2.** Reproduire sommairement le schéma de la figure 1 sur la copie et y représenter le vecteur force électrique  $\vec{F}_e$  et le vecteur champ électrique  $\vec{E}$  en un point quelconque de la zone entre les deux armatures.
- Q3.** Préciser, en justifiant la réponse, les signes des charges portées par chacune des armatures à l'origine du champ électrique  $\vec{E}$ .
- Q4.** Donner l'expression du travail de la force électrique exercée sur le proton lors de son trajet de longueur  $L$  dans l'accélérateur en fonction de  $q$ ,  $E$  et  $L$ .
- Q5.** À l'aide du théorème de l'énergie cinétique, en déduire l'expression de la norme du champ électrique  $E$  à appliquer dans l'accélérateur afin d'obtenir l'énergie cinétique voulue au point A. Calculer la valeur de  $E$ .
- Q6.** Déterminer la valeur de la norme  $F_e$  de la force électrique subie par le proton et la comparer au poids du proton. Commenter l'hypothèse faite au début de l'exercice.
- Q7.** Dans ce modèle, calculer la valeur de la vitesse d'un proton d'énergie cinétique  $E_c(A)$ . Commenter.