

**DEVOIR EN TEMPS LIBRE N°11**  
**A rédiger seul ou en groupe de 2 ou 3**  
**A rendre le jeudi 16 janvier 2025 au plus tard**

**Exercice 1 : REACTIONS ACIDO-BASIQUES**

À la fois moelleux et parfumé, le pastis landais (ou « pastis bourrit ») est une pâtisserie traditionnelle née au XIX<sup>ème</sup> siècle, très prisée lors des fêtes locales. Il s'agit d'une brioche légère de forme tronconique parsemée de morceaux de sucre concassé (cf photo ci-contre). En patois gascon, « pastis » signifie « gâteau » ou « pâte » et « pastis bourrit » veut dire « gâteau à pâte levée » (cette pâtisserie n'a donc rien à voir avec la célèbre boisson anisée !).



Dans sa recette moderne, on utilise de la levure (ou poudre à lever) dont l'objectif est de libérer du dioxyde de carbone gazeux pour faire gonfler la pâte lors de la cuisson. Une fois la levure mélangée aux ingrédients et humidifiée, le gaz est obtenu par une réaction acidobasique faisant intervenir l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$ .

Soit la composition d'un sachet de 15 g de levure :

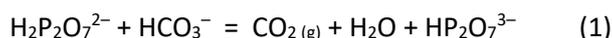
- 4 g d'amidon ;
- $m_d$  g de diphosphate disodique  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (ou dihydrogénodiphosphate de sodium) ;
- $m_b$  g de bicarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$  (ou hydrogénocarbonate de sodium).

L'amidon joue le rôle de stabilisateur pour que les deux composés actifs ne réagissent pas entre eux pendant la durée de stockage du sachet (ce dernier devant être conservé à l'abri de toute trace d'humidité).

Le tableau ci-dessous donne les noms des ions utiles dans cet exercice.

ions	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$
nom des ions	dihydrogéné- phosphate	monohydrogéné- phosphate	diphosphate	hydrogéné- carbonate	carbonate

On donne la réaction d'équilibre entre l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  et l'ion dihydrogénodiphosphate  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  :



1- En assimilant la réaction dans la pâte à la réaction en solution aqueuse, exprimer en fonction de  $K_{a1}$ ,  $K_{a3}$  et de  $K_s$ , la constante thermodynamique d'équilibre de la réaction (1), puis donner sa valeur numérique à 25 °C.

Peu avancée à température ambiante, cette réaction devient totale lors de la cuisson, le chauffage déplaçant l'équilibre dans le sens du dégazage de  $\text{CO}_2$ . Des alvéoles se forment alors au sein de la pâte qui se solidifie en une structure « aérienne » et dilatée : c'est la « levée ».

2- On utilise un sachet de 15 g de levure. Calculer les masses  $m_d$  de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  et  $m_b$  de  $\text{NaHCO}_3$  contenues dans le sachet pour que les réactifs de la réaction (1) soient en proportions stœchiométriques.

3- Quel volume de  $\text{CO}_2$  un sachet de levure peut-il libérer sous une pression égale à 1 bar et une température égale à 170 °C si on suppose totale la réaction (1) et si on assimile le gaz à un gaz parfait ?

Il est aussi bien connu des amateurs pâtisseries que le bicarbonate de sodium seul peut être utilisé comme poudre à lever, mais qu'il donne un goût amer aux pâtisseries en raison du caractère basique de l'ion carbonate formé. La formulation combinée d'un sachet de levure en bicarbonate et en dihydrogénodiphosphate évite cet inconvénient en permettant des valeurs de pH modérément basiques. On se propose de vérifier ce point.

Le diagramme ci-dessous représente le logarithme décimal des concentrations des espèces  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  et  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  en fonction du pH, dans une solution de concentration totale  $C_p$  en espèces phosphorées. La valeur numérique de  $C_p$  a été choisie pour correspondre à la situation de la question 5.

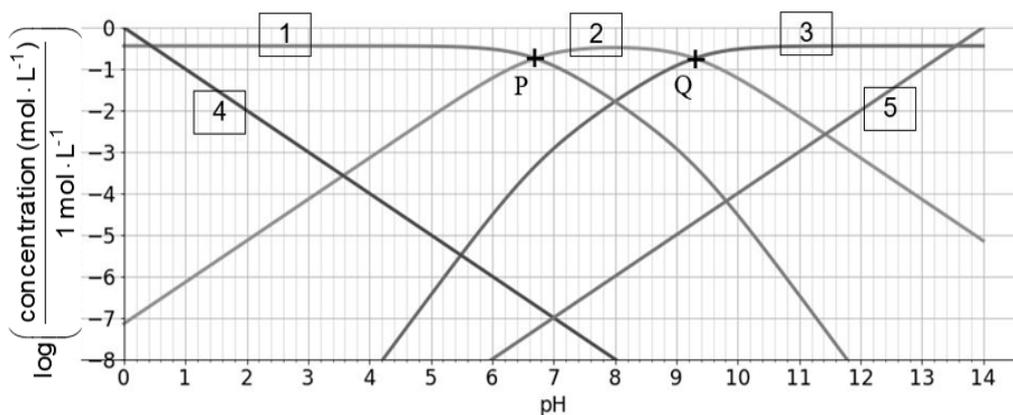
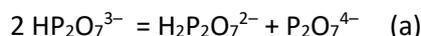


Diagramme pour les espèces  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  et  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

- 4-a- Pour chaque numéro de courbe de la figure 1, attribuer l'espèce correspondante.
- 4-b- Déterminer  $C_p$  par lecture sur le diagramme.
- 4-c- Expliquer à quelles valeurs théoriques correspondent les abscisses des points P et Q.

5- On réalise l'expérience suivante : un sachet de 15 g de levure est dissous dans 100 mL d'eau. On chauffe pour rendre la réaction (1) totale. Après retour à température ambiante et en négligeant la quantité de  $\text{CO}_2$  dissous restant en solution après dégazage dans l'air, trouver, par lecture en figure 1, le pH de la solution finale obtenue, sachant que, dans cette hypothèse, le pH est déterminé par la seule réaction d'équilibre (a) suivante :



Données à 25 °C :

Couples acido-basiques	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} / \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$	$\text{HP}_2\text{O}_7^{3-} / \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{CO}_2(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
$\text{pK}_A$ à 25 °C	$\text{pK}_{A1} = 6,7$	$\text{pK}_{A2} = 9,3$	$\text{pK}_{A3} = 6,3$	$\text{pK}_{A1} = 10,4$

- équilibre de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau et sa constante thermodynamique d'équilibre à 25 °C :

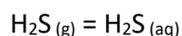


Élément chimique	H	C	O	Na	P
Masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	1,0	12,0	16,0	23,0	31,0

- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

## Exercice 2 : PRECIPITATION SELECTIVE A L'AIDE DU SULFURE D'HYDROGENE

Le sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  est à température ambiante un gaz très soluble dans l'eau et à l'odeur désagréable d'œuf pourri. Du sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  est fait buller sous la pression de 1,0 bar jusqu'à l'obtention d'une solution saturée. L'équilibre suivant, dont la constante thermodynamique d'équilibre vaut  $K^\circ = 0,10$  à 298 K, s'établit :



La concentration en quantité de matière (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) de  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  dans l'eau est alors constante et notée C.

À 1,0 L de la solution précédente sont ajoutés (sans variation de volume) deux sels très solubles : 0,90 g de nitrate de manganèse (II)  $Mn(NO_3)_2(s)$  et 0,92 g de nitrate de nickel (II)  $Ni(NO_3)_2(s)$ . Le pH de la solution peut être modifié par ajout d'acide ou de base, tout en maintenant la saturation de  $H_2S(aq)$  avec un apport de gaz constant ; on admet donc que la concentration molaire en  $H_2S(aq)$  reste égale à C indépendamment du pH obtenu.

- 1- Exprimer  $K^\circ$  la constante thermodynamique de l'équilibre de solubilisation de  $H_2S(g)$  dans l'eau, en fonction de  $C^\circ$ , C,  $P^\circ$ ,  $P_{H_2S(g),\text{éq}}$ . En déduire la valeur numérique de C.
- 2- Écrire les équations des réactions correspondant à la dissolution des sulfures métalliques  $MnS(s)$  et  $ZnS(s)$ .
- 3- Exprimer la concentration en ions sulfure  $S^{2-}$  en fonction de la concentration C de  $H_2S(aq)$ , de la concentration en ions  $H_3O^+$  et des constantes d'acidité  $K_{A1}$  et  $K_{A2}$  des couples  $H_2S(aq) / HS^-(aq)$  et  $HS^-(aq) / S^{2-}(aq)$ .
- 4- Déterminer le pH de début de précipitation pour chacun des sulfures métalliques.
- 5- Déterminer le pH de fin de précipitation (supposer que 99% du précipité s'est formé) pour chacun des sulfures métalliques.
- 6- En déduire une méthode de séparation des cations métalliques considérés.

Données à 298 K :

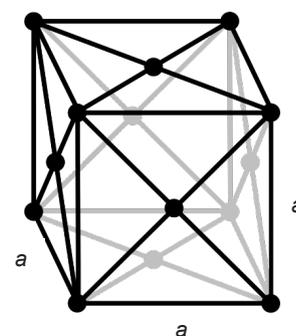
- Masses molaires :  $Mn(NO_3)_2$  :  $M = 179 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   $Ni(NO_3)_2$  :  $M = 182,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Constantes d'acidité :  $H_2S(aq) / HS^-(aq)$  :  $pK_{A1} = 7$   $HS^-(aq) / S^{2-}(aq)$  :  $pK_{A2} = 13$
- Constantes de solubilité :  $MnS$  :  $pK_s = 9,6$   $NiS$  :  $pK_s = 20,5$

### Exercice 3 : CRISTALLOGRAPHIE (EXERCICE A FAIRE SANS CALCULATRICE)

Le chlorure de sodium NaCl est un cristal ionique dans lequel les ions  $Na^+$  forment un réseau de type cubique face centrée (cfc) de paramètre de maille  $a$ , représenté ci-contre.

Les ions  $Cl^-$ , quant à eux, se logent dans les sites octaédriques.

On note  $r$  le rayon d'un cation  $Na^+$  et  $R$  le rayon d'un anion  $Cl^-$ .



- 1- Combien y a-t-il d'ions sodium par maille ?
- 2- Préciser la position des centres des sites octaédriques. Combien y en a-t-il par maille ? Sont-ils tous occupés par les atomes de chlore ?

On donne  $r = 97 \text{ pm}$ ,  $R = 181 \text{ pm}$  et  $a = 556 \text{ pm}$ . On admet que  $a\sqrt{2} = 786 \text{ pm}$  et  $a\sqrt{3} = 963 \text{ pm}$ .

- 3- Préciser si les ions  $Na^+$  sont tangents entre eux et si oui, préciser suivant quel alignement. Préciser si les ions  $Na^+$  et  $Cl^-$  sont tangents entre eux et si oui, préciser suivant quel alignement.
- 4- Exprimer, en fonction de  $r$  et de  $R$ , la compacité du cristal de NaCl.
- 5- Exprimer la masse volumique  $\rho_{NaCl}$  du chlorure de sodium en fonction de  $r$  et de  $R$  ainsi que des masses molaires  $M(Na)$  et  $M(Cl)$ . Indiquer ensuite la valeur numérique correcte parmi les valeurs suivantes :

$$\rho_{NaCl} = 2,16 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} ; \rho_{NaCl} = 216 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3} ; \rho_{NaCl} = 21,6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Données :  $M_{Na} = 23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   $M_{Cl} = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   $N_A = 6,02\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Devoir d'entraînement

PSI – PSI\* - Année 2024-2025