

TD CHIMIE N°1 - CCP MP 2019 (extrait)

- On donne les potentiels standards des couples redox à 298 K :

Couple redox	produit d'oxydations des glucides /glucides	Cu <sup>2+</sup> /Cu <sub>2</sub> O	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Mn <sup>2+</sup>
E <sup>0</sup> en volts	Ordre de grandeur - 0,2	0,04	0,77	1,23	1,51

- Sauf indications contraires, toutes les constantes d'équilibres chimiques en solutions aqueuses sont données à 298 K, température T à laquelle le produit ionique K<sub>F</sub> de l'eau vaut 10<sup>-14</sup> et la quantité RT·Ln(10)/F de la formule de Nernst vaut 0,06 V  
F représente le Faraday, c'est-à-dire la charge d'une mole de charges élémentaires e.

- Masses molaires en g·mol<sup>-1</sup> :

hydrogène M(H) = 1,0	carbone M(C) = 12,0	oxygène M(O) = 16,0
chlore M(Cl) = 35,5	calcium M(Ca) = 40,0	cuivre M(Cu) = 63,5

- La constante des gaz parfaits vaut R = 8,31 J·K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>.  
- La charge élémentaire vaut e = 1,60·10<sup>-19</sup> C.  
- Le nombre d'Avogadro vaut N<sub>A</sub> = 6,02·10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>.

Le lait est une substance très complexe, comportant un grand nombre d'espèces moléculaires différentes. Le principal sucre du lait est le lactose, molécule qui a un pouvoir rotatoire. Sous l'effet d'enzymes, le lactose est transformé en acide lactique. Par rapport au lait de vache, le lait de brebis contient plus de protéines, de lipides, de calcium et magnésium et la même quantité de lactose par litre.

**Dosage du lactose par la méthode « officielle »**

On utilise la méthode de Bertrand : on oxyde le lactose RCHO du lait par de la « liqueur de Fehling » (solution bleu foncé, assimilée à du sulfate cuivrique CuSO<sub>4</sub> en milieu basique pH ≈ 14) en excès. Il se forme un précipité rouge brique d'oxyde de cuivre Cu<sub>2</sub>O et des produits d'oxydation du lactose. Après élimination des ions cuivriques restants, on oxyde le précipité d'oxyde cuivreux Cu<sub>2</sub>O par du sulfate ferrique Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. On dose ensuite les ions ferreux Fe<sup>2+</sup> obtenus par le permanganate de potassium KMnO<sub>4</sub> (solution de couleur violette). Le résumé de ces opérations successives est sur la figure 9.

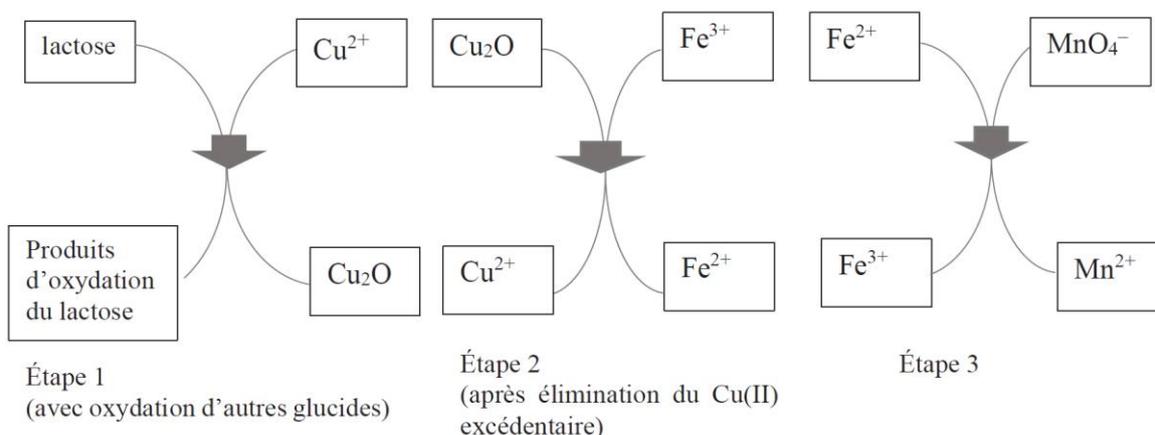


Figure 9 - Les étapes de la méthode de Bertrand

**Q25.** Ecrire les réactions chimiques des étapes 2 et 3. Calculer la constante de l'équilibre de l'étape 3 écrite pour une mole de permanganate  $\text{MnO}_4^-$ .

Le protocole est décrit ci-dessous.

Verser dans un erlenmeyer de 200 mL, 40 mL de liqueur de Fehling fraîchement préparée avec 5 mL de lactosérum. Faire bouillir pendant 3 minutes. Laisser refroidir. On doit observer un liquide bleu qui surnage. Verser le liquide bleu et rincer le solide rouge avec de l'eau distillée bouillante. Laisser refroidir puis verser dans l'erlenmeyer une solution de sulfate ferrique acidifiée par de l'acide sulfurique. Agiter. On obtient une solution verte avec dissolution du précipité rouge. La solution obtenue est dosée par du permanganate de potassium de concentration molaire  $C = 0,02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La fin de réaction est repérée par la goutte de permanganate pour laquelle la solution prend une teinte rose.

**Q26.** Pourquoi dans le protocole doit-on s'assurer de la présence du liquide bleu surnageant ?  
Pourquoi faut-il préparer la solution de permanganate de potassium à la dernière minute ?  
Pourquoi faut-il isoler l'oxyde cuivreux et ne pas obtenir le produit sec ?  
Pourquoi la fin de réaction est-elle repérée par une couleur rose ?

Les réactions de la première étape ne sont pas « stœchiométriques » par rapport au lactose car il y a plusieurs produits d'oxydation possibles et d'autres glucides. On utilise donc les tables de Bertrand, qui correspondent au protocole cité, construites expérimentalement pour diverses concentrations en lactose. Elles fournissent la masse  $m^*$  de lactose dans la prise d'essai à partir de la masse  $m$  de cuivre

présent dans l'oxyde  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La lecture de la table de Bertrand du protocole utilisé indique qu'une quantité de lactose égale à  $m^* = 240 \text{ mg}$  dans la prise d'essai correspond à  $67 \text{ mg}$  de cuivre contenu dans  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

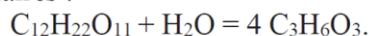
**Q27.** Établir le lien entre la masse de cuivre contenue dans l'oxyde cuivreux et le volume de permanganate versé à l'équivalence. Quelle est la valeur du volume de permanganate versé pour obtenir l'équivalence pour un lait qui contient  $48 \text{ g}$  de lactose par litre ?

La fraîcheur d'un lait est liée à son acidité exprimée en degrés Dornic, sachant que  $1^\circ\text{D}$  correspond à  $0,1 \text{ g}$  d'acide lactique par litre de lait et que plus le lait est frais, moins il est acide.

Le lactose, de masse molaire  $342 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , donne par hydrolyse de l'acide lactique AH de masse molaire  $90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  :



soit avec les formulations moléculaires :



C'est la présence d'acide lactique, de  $\text{pK}_A = 3,9$  qui donne une saveur légèrement acide au lait frais. Un lait de brebis est considéré comme frais si son degré Dornic est inférieur ou égal à  $18^\circ\text{Dornic}$ .

**Q28.** Le dosage de  $10 \text{ mL}$  d'un lait de brebis qui contient  $48 \text{ g}$  de lactose par litre est réalisé avec une solution de soude de concentration  $1/9 = 0,111 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Pour obtenir le changement de teinte de l'indicateur coloré, on verse  $2,1 \text{ mL}$  de la solution titrante. En déduire l'acidité de ce lait en  $^\circ\text{Dornic}$ . Est-il frais ? Pourquoi appelle-t-on cette solution titrante la soude Dornic ?

**Q29.** Le lait « tourne » quand son degré Dornic dépasse  $18^\circ$ . Quelle masse de lactose s'est-elle dénaturée par litre de lait quand le degré vaut  $21^\circ\text{D}$ . Quel sera le degré Dornic si on laisse le lait (dosé en **Q28**) à l'air libre ?

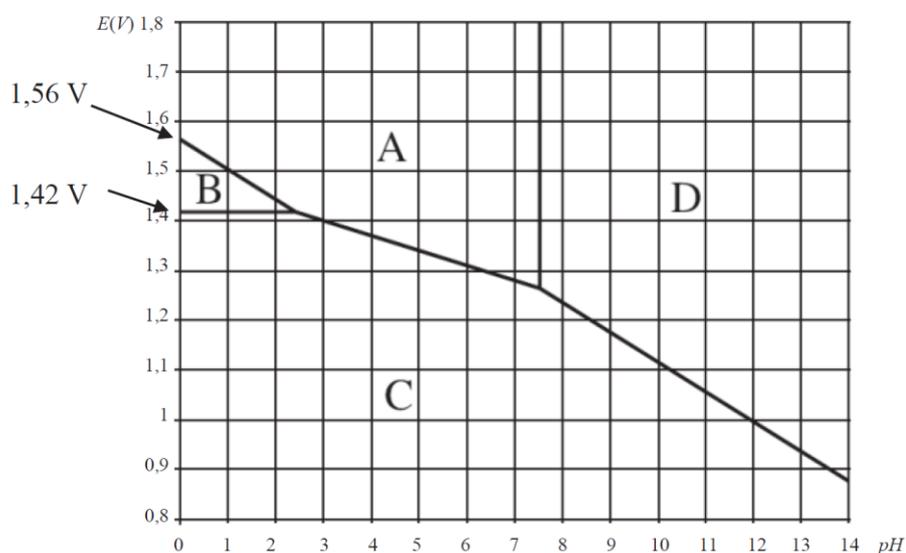
## Bien-être animal. Hygiène et entretien des bergeries

Les locaux doivent être sains donc régulièrement désinfectés. L'entretien des sols peut se faire par l'eau de Javel (et/ou l'eau oxygénée qui peut servir à nettoyer les ongles des sabots pour éviter le piétin qui est une maladie) et on enduit de chaux les murs intérieurs des bergeries.

### IV.1 - Fabrication de l'eau de Javel

**Q30.** Le chlore Cl est caractérisé par  $Z = 17$  : indiquer sa structure électronique ainsi que celle de l'ion chlorure  $\text{Cl}^-$ . Indiquer les états d'oxydation du chlore dans le dichlore  $\text{Cl}_2$ , l'ion chlorure  $\text{Cl}^-$ , l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$  et l'acide hypochloreux  $\text{HClO}$ .

On donne en **figure 10** (page 15) le diagramme potentiel-pH qui tient compte de ces espèces pour une concentration  $C = 10^{-1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



**Figure 10** - Diagramme potentiel-pH du chlore pour une concentration 0,1 mol/L

**Q31.** Indiquer quelles sont les espèces A, B, C et D. À partir de la **figure 10**, déterminer la constante d'acidité du couple  $\text{HClO}/\text{ClO}^-$  ainsi que les potentiels standard  $E^0$  des couples  $\text{HClO}/\text{Cl}_{2,\text{aq}}$  et  $\text{Cl}_{2,\text{aq}}/\text{Cl}^-$ .

**Q32.** Écrire la réaction de dismutation du dichlore. Déterminer sa constante d'équilibre pour une mole de dichlore. L'eau de Javel est obtenue par action de la soude  $\text{NaOH}$  sur « l'eau de chlore » (solution aqueuse saturée de dichlore) : on obtient donc une solution aqueuse basique, mélange équimolaire de chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  et d'hypochlorite de sodium  $\text{NaClO}$ . Écrire la réaction bilan.

Calculer la constante correspondante et commenter.

## IV.2 - Action oxydante de l'eau oxygénée sur les matières organiques

L'eau oxygénée se décompose en solution aqueuse selon le bilan



On effectue sur le mélange réactionnel, de concentration molaire volumique initiale  $C_0$  en  $\text{H}_2\text{O}_2$ , des prélèvements échelonnés dans le temps et on dose immédiatement l'eau oxygénée restante à l'aide d'une solution de permanganate de potassium, de pH tamponné à zéro, de concentration molaire volumique  $C_1$ .

À chaque date  $t$ , on prélève  $V = 10 \text{ cm}^3$  qui nécessitent un volume  $V_1(t)$  de permanganate pour doser l'eau oxygénée du prélèvement.

Les mesures sont indiquées dans le tableau suivant :

Date $t$ en s	0	180	360	540	720	900
$V_1$ en $\text{cm}^3$	12,3	8,4	6,1	4,1	2,9	2,0

**Q33.** Montrer que la concentration  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  est proportionnelle à  $V_1$ . Établir le lien entre le volume  $V_1(t)$  et le temps dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre un. Conclure.

**Q34.** Évaluer la constante de vitesse à 298 K et le temps de demi-réaction.

**Q35.** Toutes choses égales par ailleurs, la vitesse de réaction est multipliée par 5 quand on passe de 298 K à 348 K, quelle grandeur pouvez-vous en déduire ?