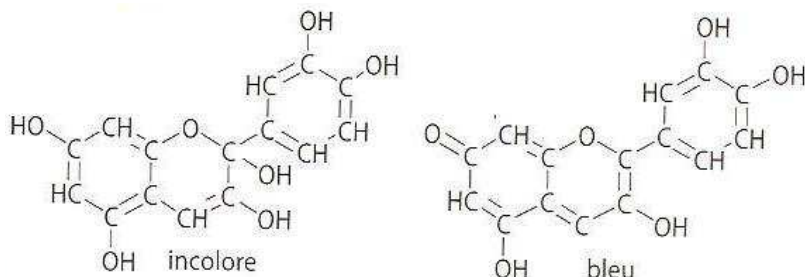


1. De la couleur des fleurs (4 points)

La couleur des hortensias est due à une molécule organique nommée cyanidine, qui peut prendre plusieurs formes, selon la nature du sol.



- 1) Rappeler à quelles conditions structurales une molécule organique colore la matière.
- 2) Justifier le caractère incolore de la 1^{ère} forme et le caractère coloré de la 2^{ème} forme de la cyanidine
- 3) Quelle est approximativement la longueur d'onde d'absorption maximale de la forme colorée ?
- 4) Dans une solution de pH=4, la cyanidine prend une teinte rouge. Dans une solution de pH=8 la cyanidine prend une teinte bleue.
 - a) De quoi dépend la couleur de la cyanidine ?
 - b) Quel renseignement la couleur des hortensias donne-t-elle sur la nature du sol ?

⇒ CORRECTION

1) Le caractère coloré de la matière dépend de la présence de molécules possédant des systèmes de doubles liaisons conjuguées en grand nombre.

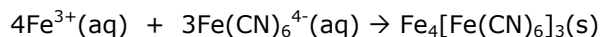
2) La molécule de gauche laisse la matière qui la contient incolore : son système conjugué le plus long ne contient que 4 doubles liaisons. En revanche, la molécule de droite colore la matière puisque son système conjugué, qui contient 8 doubles liaisons, est relativement long.

3) La molécule de droite confère une couleur bleue, la couleur de la radiation lumineuse correspondant à l'absorption maximale est la couleur complémentaire du bleu : le jaune, aux environs de 590 nm.

- 4) a) La couleur dépend du pH de la solution dans lequel se trouve la molécule.
b) Ils indiquent le caractère acido-basique du sol dans lequel ils sont plantés.**

2. Synthèse du bleu de Prusse (8 points)

Pour synthétiser un pigment appelé bleu de Prusse, on mélange un volume $V_1 = 20,0$ mL de solution de sulfate de fer(III) de concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L et un volume $V_2 = 30,0$ mL de solution d'hexacyanoferrate(II) de potassium de concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L. La réaction qui se produit a pour équation :



Donnée : $M(\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3) = 858,6$ g/mol

- 1) Calculer les quantités de matières initiales des réactifs.
- 2) Faire un tableau d'avancement avec l'état initial et l'état final
- 3) Déterminer le réactif limitant et le x_{max} .
- 4) Calculer les quantités de matières des espèces présentes à l'état final.
- 5) Quelle masse maximale de bleu de Prusse peut-on espérer obtenir ?

⇒ **CORRECTION**

1. À l'état initial : $ni(Fe^{3+}) = c_1 \cdot V_1$ soit $ni(Fe^{3+}) = 20,0 \times 10^{-3} \times 1,0 \times 10^{-1} = 2,0 \times 10^{-3}$ mol
 $ni(Fe(CN)_6^{4-}) = c_2 \cdot V_2$ soit $ni(Fe(CN)_6^{4-}) = 30,0 \times 10^{-3} \times 1,0 \times 10^{-1} = 3,0 \times 10^{-3}$ mol

2.

Equation bilan de la réaction		$4Fe^{3+}(aq) + 3Fe(CN)_6^{4-}(aq) \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3(s)$		
Etat du système	Avancement (mol)	mol de Fe^{3+}	mol de $Fe(CN)_6^{4-}$	mol de $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$
Etat initial	$X_i = 0$	$ni(Fe^{3+}) = 2,0 \times 10^{-3}$	$ni(Fe(CN)_6^{4-}) = 3,0 \times 10^{-3}$	0
Etat final	$X_f = X_{max}$	$nf(Fe^{3+}) = ni(Fe^{3+}) - 4X_{max}$	$nf(Fe(CN)_6^{4-}) = ni(Fe(CN)_6^{4-}) - 3X_{max}$	X_{max}

3. A l'état final : $nf(Fe^{3+}) = ni(Fe^{3+}) - 4X_f$ donc $X_f = ni(Fe^{3+})/4 = 5,0 \times 10^{-4}$ mol

$nf(Fe(CN)_6^{4-}) = ni(Fe(CN)_6^{4-}) - 3X_f$ donc $x_f' = ni(Fe(CN)_6^{4-})/3 = 1,0 \times 10^{-3}$ mol
 ⇒ $x_f < x_f'$ donc Fe^{3+} est le réactif limitant et $x_{max} = x_f = 5,0 \times 10^{-4}$ mol

3. Le réactif limitant est entièrement consommé : $ni(Fe^{3+}) = 0$ mol
 $nf(Fe(CN)_6^{4-}) = ni(Fe(CN)_6^{4-}) - 3x_{max} = 3,0 \times 10^{-3} - 3 \times 5,0 \times 10^{-4} = 1,5 \times 10^{-3}$ mol.
 $nf(Fe_4[Fe(CN)_6]_3) = x_{max} = 5,0 \times 10^{-4}$ mol

4. $m(Fe_4[Fe(CN)_6]_3)_f = nf(Fe_4[Fe(CN)_6]_3) \times M(Fe_4[Fe(CN)_6]_3) = 5,0 \times 10^{-4} \times 858,6 = m(Fe_4[Fe(CN)_6]_3) = 4,3 \cdot 10^{-1}$ g.

3. Dosage par étalonnage (4 points)

Julie utilise un flacon contenant une solution aqueuse de diode dont l'étiquette indiquant la concentration a disparu. Elle tente de déterminer cette concentration en utilisant un spectrophotomètre.

1) Rappeler la loi de Beer-Lambert.

2) Julie règle le spectrophotomètre sur $\lambda = 475$ nm. Elle mesure l'absorbance d'une cuve contenant de l'eau distillée puis elle règle sur 0 la valeur donnée par l'appareil afin de faire le blanc. Julie mesure ensuite les absorbances des différentes solutions constituant l'échelle de teintes et obtient le tableau suivant :

c (en mmol.L ⁻¹)	0,10	0,20	0,40	0,50	0,60
A_{475}	0,08	0,16	0,32	0,39	0,47

Tracer la courbe d'étalonnage $A = f(c)$.

3) La solution inconnue possède une absorbance $A = 0,35$. Déterminer graphiquement sa concentration.

4) La courbe spectrale de la solution de concentration $c = 0,20$ mmol/L est donnée ci-contre (fig.1). Montrer qu'elle est en accord avec le tableau de valeurs précédents.

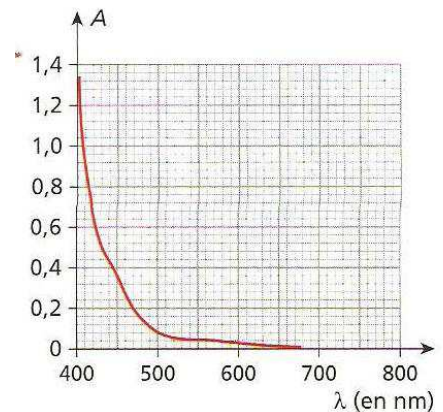


Fig. 1 Courbe spectrale de la solution de concentration c.

⇒ **CORRECTION**

1) La loi de Beer-Lambert a pour expression : $A = kc$.

2) Le graphe $A = f(c)$ est représenté ci-dessous.

Echelle :

1 carreau ↔ $0,05 \cdot 10^{-3}$ mol/L

3) D'après le graphe pour $A = 0,35$ on a $c = 0,45$ mmol/L.

4) L'absorbance de la solution lue sur la courbe spectrale pour $\lambda = 475$ nm vaut 0,16 ce qui correspond bien à la valeur mesurée pour l'échelle de teintes (voir le tableau).

