

Devoir 1 à rendre le 11 Septembre**Exercice 1** : La préparation du pastis landais

À la fois moelleux et parfumé, le pastis landais (ou « pastis bourrit ») est une pâtisserie traditionnelle née au XIX^e siècle, très prisée lors des fêtes locales. Il s'agit d'une brioche légère de forme tronconique parsemée de morceaux de sucre concassé (photo 4). 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 !).

**Photo 4** - Le pastis landais

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 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 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 trace d'humidité).

Le tableau 2 donne les noms des ions utiles dans cette partie.

Ions	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$	$\text{H P}_2\text{O}_7^{3-}$	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	HCO_3^-	CO_3^{2-}
nom des ions	dihydrogénéodiphosphate	monohydrogénéodiphosphate	diphosphate	hydrogénéocarbonate	carbonate

Tableau 2 - Noms des ions diphosphates et carbonates

Masses molaires en g mol^{-1} NaHCO_3 : 84 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$: 222

Données à 25 °C :

Couples acido-basiques	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-} / \text{H P}_2\text{O}_7^{3-}$	$\text{H P}_2\text{O}_7^{3-} / \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$
pKa	$\text{pKa}_1 = 6,7$	$\text{pKa}_2 = 9,3$	$\text{pKa}_3 = 6,3$	$\text{pKa}_4 = 10,3$

Tableau 3 - Couples acido-basiques et leur pKa

Équilibre de solubilité du CO_2 dans l'eau et sa constante d'équilibre : $\text{CO}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{aq})}$ $K_S = 2.8.10^{-2}$

On donne la réaction d'équilibre entre l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- et l'ion dihydrogénodiphosphate $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$:



Q1. En assimilant la réaction dans la pâte à la réaction en solution aqueuse, exprimer en fonction de données la constante 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 CO_2 . Des alvéoles se forment alors au sein de la pâte qui se solidifie en une structure " aéroïenne " et dilatée : c'est la " levée ".

Q2. On utilise un sachet de 15 g de levure. Calculer les masses m_a de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et m_b de NaHCO_3 contenues dans le sachet pour assurer la stoechiométrie de la réaction (1).

Q3. Quel volume de 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 simulé **figure 8** représente le logarithme décimal des concentrations des espèces H_3O^+ , 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 **Q5**.

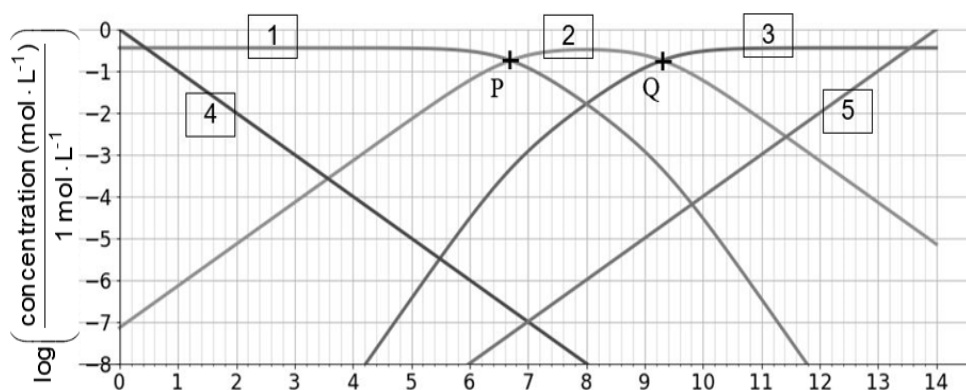


Figure 8 - Diagramme pour les espèces H_3O^+ , OH^- , $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ et $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

Q4. a) Pour chaque numéro de courbe de la **figure 8**, attribuer l'espèce correspondante.

b) Déterminer C_P par lecture sur le diagramme.

c) Expliquer à quelles valeurs théoriques correspondent les abscisses des points P et Q.

d) Etablir les équations des courbes 1, 2 et 3.

Q5. 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 CO_2 dissous restant en solution après dégazage dans l'air, trouver, par lecture en **figure 8**, le pH de la solution finale obtenue, sachant que, dans cette hypothèse, le pH est déterminé par la seule réaction d'équilibre (a) suivante :



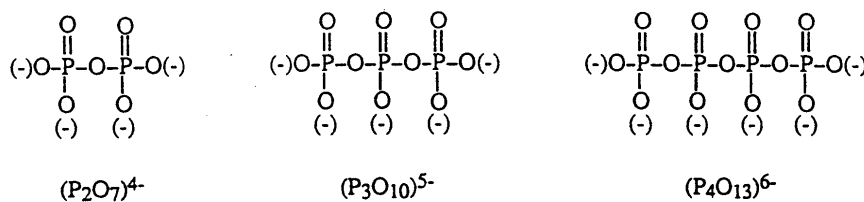
Question complémentaire : En ne considérant que la réaction (a), retrouver l'expression du pH.

Commenter le choix de cette réaction (a) pour calculer le pH.

Q6. L'anion diphosphate (ou pyrophosphate) $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ peut être obtenu par chauffage d'un hydrogénophosphate selon la réaction de condensation suivante :



Des anions polyphosphates linéaires plus condensés (triphosphate, tétraphosphate, etc) de formule générale $(P_qO_{3q+1})^{(q+2)-}$ peuvent également être synthétisés par des réactions analogues. Ces polyphosphates peuvent être représentés par les formules planes développées suivantes :



En déduire la représentation géométrique de chacun de ces trois ions.

Q7. Dosage d'un polyphosphate . On se propose de déterminer le degré de condensation d'un des polyphosphates linéaires vus ci-dessus (c'est-à-dire le nombre q d'atomes de phosphore qu'il contient) par dosage acido-basique.

♦ Dans une première expérience, une prise d'essai de 10 cm^3 d'une solution aqueuse de polyphosphate considéré est transformée sans dilution en solution d'acide polyphosphorique (de même structure que le polyphosphate dont il dérive) par passage sur une résine échangeuse d'ions. On dose la solution d'acide polyphosphorique obtenue par une solution d'hydroxyde de sodium $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. La courbe de dosage expérimentale est reportée sur la Figure 1 (courbe A).

♦ Dans une seconde expérience, on transforme, toujours sans dilution, 10 cm^3 de la même solution de polyphosphate initiale en acide phosphorique monomère (H_3PO_4) par rupture des chaînes en milieu acide nitrique concentré et chaud. Le dosage de la solution d'acide phosphorique ainsi obtenue par une solution d'hydroxyde de sodium $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ est aussi reportée sur la Figure 1 (courbe B).

pKa de l'acide phosphorique: 2,1 7,2 12,4

7a. Expliquer l'allure de la courbe de dosage B et indiquer en particulier la nature des espèces prédominantes aux points équivalents.

7b. Expliquer l'allure de la courbe de dosage A. . Calculer la concentration de la solution d'acide polyphosphorique dosée et le degré de condensation (q) de polyphosphate considéré.

On précise que les atomes de phosphore situés en bout de chaîne portent une acidité moyenne ($pK_a < 2$) ou forte et une acidité faible ($pK_a = 6 \text{ à } 9$), tandis que toutes les autres acidités sont moyennes ($pK_a < 2$) ou fortes.

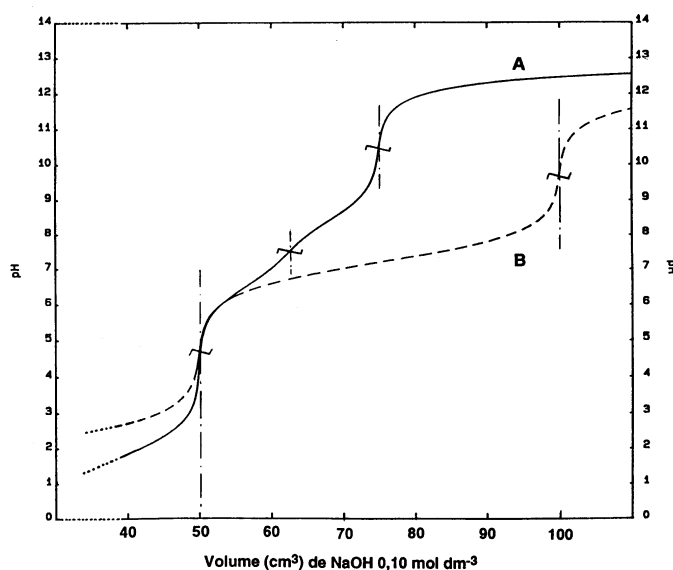


Figure 1 : Courbes de titrage

Exercice 2 :

On s'intéresse à la solubilité s du zirconium en solution aqueuse à température ambiante. Nous considérons le système simplifié où les seules espèces en présence sont Zr^{4+} , $Zr(OH)_4(s)$ et , vérifiant les équations en solution :

(1)  de constante $K_{s1} = 10^{-52}$

(2)  de constante $K_{s2} = 10^{-18}$

Initialement, la solution est de concentration $[Zr^{4+}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à $pH=0$. On augmente alors progressivement le pH par ajout de base.

Q8.Définir la solubilité s du zirconium dans le système considéré.

Q9.Calculer le pH de début de précipitation .

Q10.Donner l'expression de la solubilité s en fonction de $h=[H_3O^+_{aq}]$.

En déduire des valeurs approchées raisonnables de pH_{min} et $(\log(s))_{min}$, coordonnées du minimum de solubilité.

Q11.Tracer $\log(s)$ en fonction du pH . On prendra une échelle de pH allant de 0 à 14. Les coordonnées des points remarquables seront indiquées, et les phénomènes associés seront brièvement décrits.

Des études ont montré que des espèces polynucléaires pouvaient exister dans le système zirconium, notamment



Q12. votre avis, cette espèce existe-t-elle en milieu acide ou en milieu basique ? Justifier simplement.

7. La proportion de cette espèce par rapport à toutes les espèces en solution est-elle plus grande ou plus petite lorsque le système est plus dilué ? Justifier simplement.

Exercice 3 :

Le dioxyde de carbone possédant des propriétés acides au sens de Brönsted, sa capture, à l'aide d'une solution basique est, *a priori*, envisageable. Outre l'étude de sa capture, son relargage est aussi analysé afin de pouvoir réutiliser la solution basique pour d'autres captures. Deux solutions sont envisagées pour cela et leur efficacité comparée :

- une solution aqueuse de soude ;
- une solution aqueuse d'éthanolamine.

I Suivi par pressiométrie de la capture du dioxyde de carbone par une solution d'éthanolamine

La transformation chimique ayant lieu lors de la mise en contact du dioxyde de carbone et de l'éthanolamine est une transformation complexe. Pour la modéliser de manière simple, lorsque CO_2 est en défaut, il est communément admis que le système évolue pour conduire à la formation d'un carbamate. Ce qui peut être modélisé par la réaction d'équation suivante :

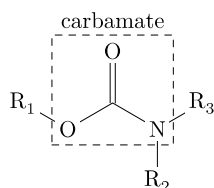
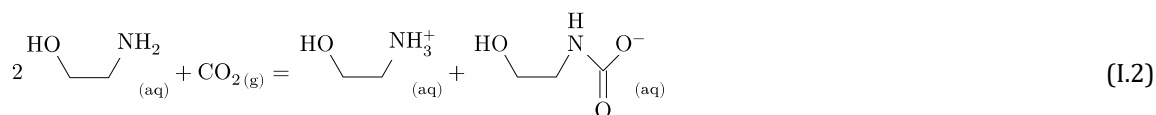


Figure 5

Q 13. Proposer un mécanisme réactionnel pour rendre compte de cette réaction.

Une étude expérimentale au laboratoire est mise en œuvre afin de déterminer le pourcentage de CO_2 gazeux capté par une solution aqueuse d'éthanolamine ainsi que l'enthalpie standard de réaction de la réaction (I.2).

Pour cela, 100,0 mL d'une solution aqueuse d'éthanolamine de concentration $0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ sont introduits dans un erlenmeyer de volume intérieur d'environ 360 mL.

Un bouchon équipé d'un robinet 3 voies est vissé hermétiquement sur cet erlenmeyer. L'une des voies permet l'ajout de gaz à l'aide d'une seringue, l'autre permet de mesurer, à l'aide d'un capteur adapté, la pression totale à l'intérieur de l'erlenmeyer (figure 6). Le volume des tuyaux de connexion est négligé. La valeur de la pression initiale est $P_i = 1005 \text{ hPa}$ ($1 \text{ hPa} = 100 \text{ Pa}$).

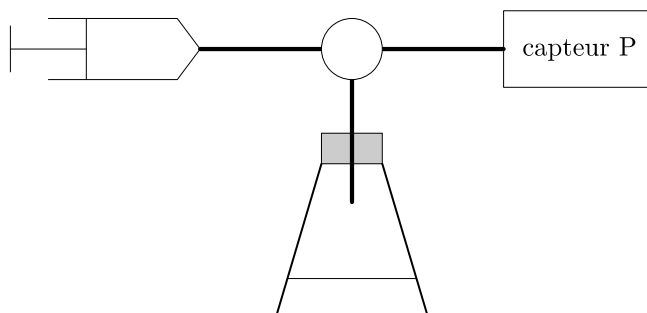


Figure 6

Sous cette pression P_i , 60 mL de CO_2 gazeux sont placés dans la seringue et injectés dans l'erlenmeyer. La température est maintenue constante à 21°C . Un état d'équilibre est rapidement atteint et une pression totale $P = 1032 \text{ hPa}$ est mesurée.

Q 14. Déterminer le pourcentage de CO_2 gazeux capté par la solution aqueuse d'éthanolamine dans les conditions de l'expérience.

Q 15. Donner la valeur, à l'équilibre chimique, du quotient réactionnel de la réaction (I.2) dans les conditions de l'expérience.

L'erlenmeyer est ensuite placé dans un bain thermostaté et, à l'équilibre chimique, la pression totale P est mesurée pour différentes températures θ et les quotients réactionnels à l'équilibre $Q_r(\text{eq})$ sont déterminés. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

$\theta (^\circ\text{C})$	26	31	36	41	46	51
$Q_r(\text{eq})$	42×10^{-3}	24×10^{-3}	16×10^{-3}	12×10^{-3}	8×10^{-3}	5×10^{-3}

Tableau 2

Q 16 [5/2] .Déduire de ces résultats la valeur de l'enthalpie standard de réaction de la réaction (I.2). Commenter.

II Suivi par titrage de la capture et du relargage du dioxyde de carbone par différentes solutions basiques

Deux solutions basiques sont utilisées :

- une solution aqueuse de soude de concentration voisine de $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- une solution aqueuse d'éthanolamine à une concentration voisine de $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le protocole expérimental mis en œuvre est le suivant :

- introduire dans une burette de 25 mL le réactif titrant, de l'acide chlorhydrique de concentration $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- *premier titrage des solutions basiques*, prélever 2,0 mL de solution basique, les placer dans un bécher de 50 mL, ajouter 20 mL d'eau puis titrer par la solution acide ;

— *deuxième titrage*, reprendre le montage décrit dans la section I.B.1 et introduire, à l'aide de la seringue, 60 mL de dioxyde de carbone (pression $P_i = 1005$ hPa, température $T_i = 21$ °C) dans 20 mL de la solution basique ; agiter cinq minutes à température ambiante. La solution obtenue est notée S_{capture} . Prélever 2,0 mL de la solution S_{capture} et les verser dans un bécher, titrer comme précédemment après avoir rajouté 20 mL d'eau ;

— *troisième titrage*, porter la solution restante, S_{capture} , à reflux une dizaine de minutes. Prélever à nouveau 2,0 mL de solution, les placer dans un bécher et la titrer comme précédemment après avoir rajouté 20 mL d'eau.

Six courbes de titrages sont ainsi obtenues :

Solution basique	soude ($0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	éthanolamine ($0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
Figure	7	8
Premier titrage	Courbe (S1)	Courbe (E1)
Deuxième titrage	Courbe (S2)	Courbe (E2)
Troisième titrage	Courbe (S3)	Courbe (E3)

Un programme rédigé en langage Python a permis de tracer les courbes des figures 7 et 8 à partir des valeurs expérimentales stockées dans des listes. Ainsi, pour tracer la courbe (S2) sur la figure de gauche de la figure 7, deux listes de même taille V2 et PH2 sont utilisées. V2[i] et PH2[i] correspondent respectivement au volume de réactif titrant introduit et au pH de la solution lors de la mesure i.

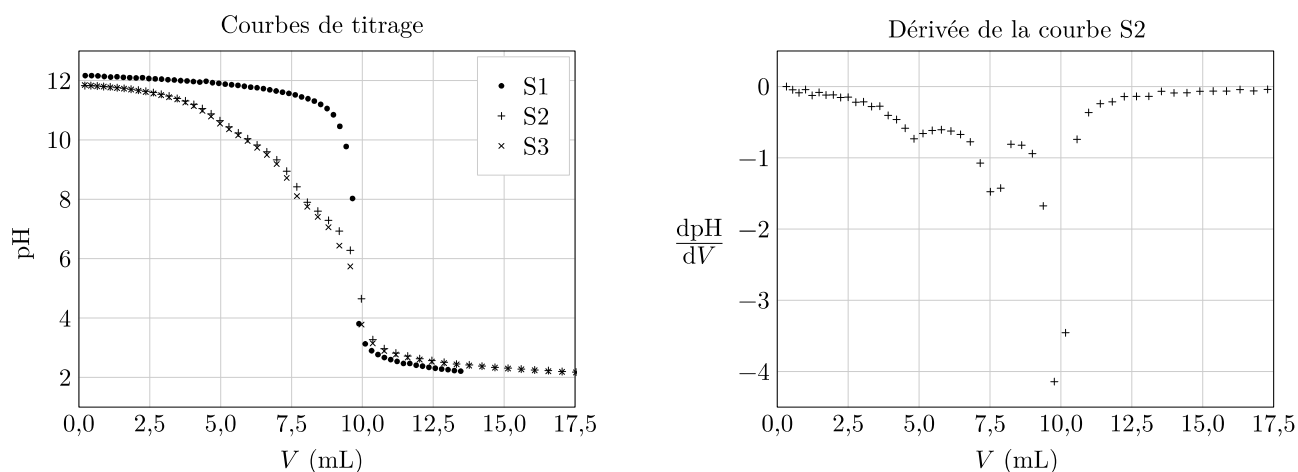


Figure 7 Résultats expérimentaux avec la soude

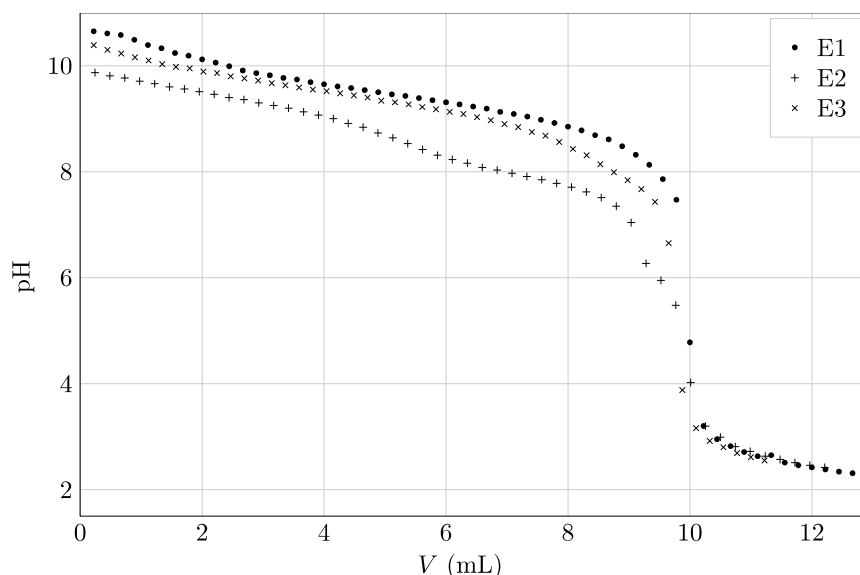


Figure 8 Résultats expérimentaux avec l'éthanolamine

Q 17. Écrire en Python la fonction d'entête

```
def derive(V:list, pH:list) -> (list,list):
```

qui, à partir des valeurs expérimentales de volume et de pH, construit deux nouvelles listes permettant de tracer la courbe dérivée représentée à droite sur la figure 7.

Écrire ensuite la fonction d'entête

```
def volequiv(V:list, dpH:list) -> float:
```

qui, à partir des deux listes produites par la fonction derive, détermine la valeur du volume correspondant à l'extrémum de la dérivée du pH.

L'application des fonctions précédentes aux données expérimentales de la courbe S2 fournit un résultat de 9,8 mL pour la fonction volequiv.

Q 18. Écrire la ou les équations des réactions support du titrage, mises en jeu lors du second titrage pour la solution basique de soude (courbe S2).

Q 19. Déterminer le pourcentage de dioxyde de carbone gazeux capté par la soude. Confronter ce résultat à celui obtenu question 14.

Q 20. Exploiter qualitativement les résultats expérimentaux pour conclure quant à la possibilité de relargage ou non du dioxyde de carbone soit par la solution aqueuse de soude, soit par la solution aqueuse d'éthanolamine.

Q 21. Indiquer s'il est possible de récupérer le dioxyde de carbone gazeux en ajoutant un acide fort à la solution S_{capture} obtenue lors du second titrage. Conclure.