Tous séduits par le bleu

Bac S 2011 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1.1 Écrire l'équation de la réaction de l'ion ammonium avec l'eau et donner l'expression de la constante d'acidité du couple ion ammonium / ammoniac.

L'ion ammonium est l'acide du couple NH_4^+/NH_3 : il cède un proton à l'eau.

$$NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$K_A = \frac{[NH_3]_{éq}\,[H_3O^+]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq}}$$

PIÈGE
L'eau est le solvant : elle ne figure pas dans K_A. Les concentrations sont celles de l'état d'équilibre, pas les concentrations apportées.

1.1.2 Établir le diagramme de prédominance du couple ion ammonium / ammoniac et donner l'espèce prédominante dans la solution étudiée, de pH 10,2.

Données utiles $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9{,}2$

Pour $pH < pK_A$ l'acide NH_4^+ prédomine ; pour $pH > pK_A$ c'est la base NH_3 ; à $pH = pK_A$ les deux concentrations sont égales.

Dans la solution étudiée, $pH = 10{,}2 > 9{,}2$.

À $pH = 10{,}2$, l'espèce prédominante est l'ammoniac NH_3.

MÉTHODE
De $pH = pK_A + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$: un pH supérieur de une unité au pK_A signifie dix fois plus de base que d'acide.



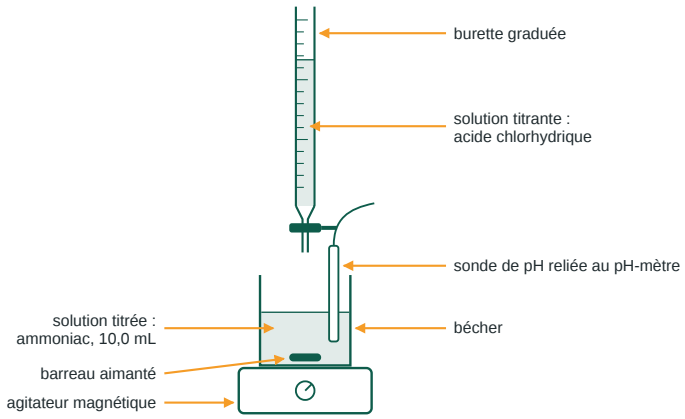
1.1.2 · Diagramme de prédominance du couple ion ammonium / ammoniac

1.2.1 Légender le dispositif de titrage sur la figure A1 de l'annexe.

Le bécher contient la solution titrée (ammoniac, $V_S = 10{,}0$ mL) ; la burette graduée contient la solution titrante (acide chlorhydrique). La sonde du pH-mètre plonge dans le bécher, posé sur un agitateur magnétique avec son barreau aimanté.

Voir la figure A1 légendée.

PIÈGE
Ne pas inverser solution titrée (dans le bécher, volume prélevé à la pipette jaugée) et solution titrante (dans la burette, concentration connue).



1.2.1 · Figure A1 complétée : dispositif de titrage pH-métrique

1.2.2 Donner l'équation de la réaction support du titrage.

La base NH_3 réagit avec l'acide H_3O^+ apporté par l'acide chlorhydrique ; les ions chlorure sont spectateurs.

$$NH_3\,(aq) + H_3O^+\,(aq) \longrightarrow NH_4^+\,(aq) + H_2O\,(l)$$

COMPRENDRE
Une réaction de titrage doit être totale, rapide et unique : on l'écrit avec une flèche simple. C'est la réaction inverse de celle de la question 1.1.1.

1.2.3 Déterminer le volume versé à la burette pour atteindre l'équivalence, pour chacune des trois solutions d'acide chlorhydrique disponibles.

Données utiles $V_S = 10{,}0$ mL ; $c_S = 1{,}00 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $c_1 = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $c_2 = 1{,}00 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $c_3 = 1{,}00$ mol · L^{-1}

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques (1 pour 1) : $n(NH_3)_{\text{initial}} = n(H_3O^+)_{\text{versé}}$, soit $c_S\,V_S = c_i\,V_{E,i}$.

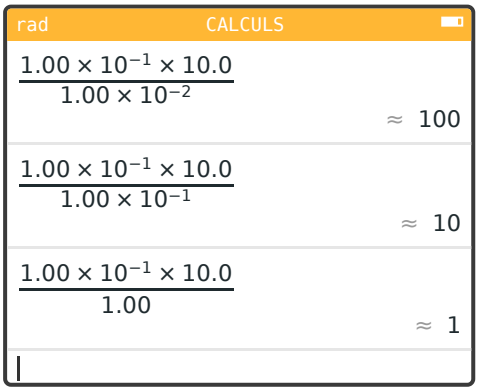
$$V_{E,i} = \frac{c_S\,V_S}{c_i}$$

$$V_{E,1} = \frac{1{,}00 \times 10^{-1} \times 10{,}0}{1{,}00 \times 10^{-2}} = 100 \text{ mL} \qquad V_{E,2} = \frac{1{,}00 \times 10^{-1} \times 10{,}0}{1{,}00 \times 10^{-1}} = 10{,}0 \text{ mL} \qquad V_{E,3} = \frac{1{,}00 \times 10^{-1} \times 10{,}0}{1{,}00} = 1{,}00 \text{ mL}$$

$V_{E,1} = 100$ mL ; $V_{E,2} = 10{,}0$ mL ; $V_{E,3} = 1{,}00$ mL

COMPRENDRE
Toutes les données ont trois chiffres significatifs : les résultats en gardent trois ($10{,}0$ mL et non 10 mL). Le rapport c_S/c_i est sans unité : V_E sort dans l'unité de V_S.

À LA CALCULATRICE



1.2.4 En déduire la solution du laboratoire la mieux adaptée à ce titrage.

Données utiles burette de 25 mL ; volumes à l'équivalence (1.2.3)

- Avec c_1 : $V_{E,1} = 100$ mL dépasse la contenance de la burette (25 mL), il faudrait la remplir plusieurs fois.
- Avec c_3 : $V_{E,3} = 1{,}00$ mL est très petit, l'incertitude relative sur la lecture du volume serait trop grande.
- Avec c_2 : $V_{E,2} = 10{,}0$ mL se lit en une seule descente de burette, avec une bonne précision.

La solution la mieux adaptée est celle de concentration $c_2 = 1{,}00 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

MÉTHODE
On choisit le titrant pour que le volume équivalent tombe vers le milieu de la burette : assez grand pour être lu précisément, assez petit pour ne pas la remplir de nouveau.

1.3.1 Proposer un indicateur coloré permettant de repérer l'équivalence de ce titrage. Justifier à l'aide de tracés sur la figure A2 de l'annexe.

Données utiles zones de virage : carmin d'indigo 11,6 – 14,0 ; thymolphtaléine 9,3 – 10,5 ; bleu de bromothymol 6,0 – 7,6 ; vert de bromocrésol 3,8 – 5,4

Méthode des tangentes parallèles : on trace deux tangentes parallèles à la courbe, de part et d'autre du saut de pH, puis la parallèle équidistante des deux. Elle coupe la courbe au point d'équivalence E.

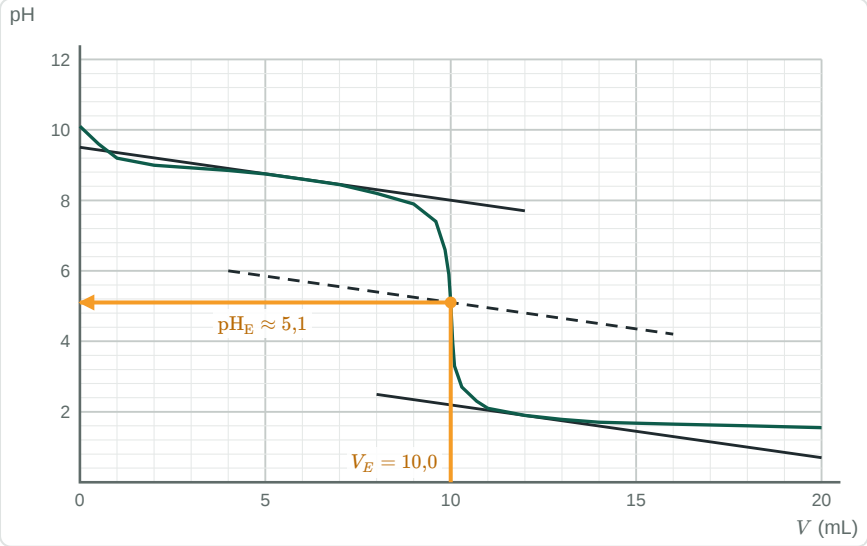
Lecture graphique : $V_E = 10{,}0$ mL et $\text{pH}_\text{E} \approx 5{,}1$.

Un indicateur convient si sa zone de virage contient pH_E. Seule la zone $3{,}8 - 5{,}4$ contient 5,1.

L'indicateur adapté est le vert de bromocrésol ($\text{pH}_\text{E} \approx 5{,}1$).

PIÈGE
Choisir la thymolphtaléine parce que sa zone de virage encadre le pK_A ou le pH initial : c'est le pH à l'équivalence qui compte.

COMPRENDRE
À l'équivalence la solution contient l'acide faible NH_4^+ : le pH y est inférieur à 7. C'est pourquoi le bleu de bromothymol, qui vire autour de 7, n'est pas le meilleur choix ici.



1.3.1 · Figure A2 : méthode des tangentes parallèles, lecture de pH_E

1.3.2 Indiquer alors la variation de couleur observée.

Avant l'équivalence, le pH est supérieur à 5,4 : le vert de bromocrésol est sous sa forme basique, bleue. Après l'équivalence, le pH est inférieur à 3,8 : il est sous sa forme acide, jaune.

À l'équivalence, la solution passe du bleu au jaune (en passant par une teinte verte).

COMPRENDRE
Dans la zone de virage, les deux formes de l'indicateur coexistent : le mélange de bleu et de jaune donne la teinte verte intermédiaire, dite teinte sensible.

2.1.1 Déterminer l'espèce responsable de la couleur bleue.

La solution S est incolore au départ : les réactifs F et Mo(ox) sont donc incolores. Le produit F' est incolore d'après l'énoncé. La couleur bleue, qui apparaît à mesure que la réaction avance, ne peut venir que de l'autre produit.

L'espèce responsable de la couleur bleue est Mo(red).

2.1.2 L'allure de la courbe est-elle en cohérence avec l'observation expérimentale ? Interpréter.

La courbe montre une absorbance nulle à $t = 0$ (solution incolore), qui augmente ensuite au cours du temps : la solution absorbe de plus en plus la lumière à 720 nm, ce qui correspond à un bleu de plus en plus intense.

Interprétation : $A = k\,c$, donc l'absorbance augmente parce que la concentration de l'espèce bleue Mo(red), produit de la réaction, augmente. La courbe s'aplatit quand la réaction se termine.

Oui : l'absorbance croît comme l'intensité de la couleur, car Mo(red) se forme peu à peu.

COMPRENDRE

Le fructose est le réactif limitant : $n_i(\text{F}) = 4{,}0 \times 10^{-6}$ mol contre $n_i(\text{Mo}) = 8{,}0 \times 10^{-4}$ mol. Quand il est épuisé, l'absorbance ne varie plus.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$2.0 \times 10^{-4} \times 20.0 \times 10^{-3} \approx 4 \times 10^{-6}$

$4.0 \times 10^{-2} \times 20.0 \times 10^{-3} \approx 8 \times 10^{-4}$

2.1.3 En déduire l'expression de la concentration [Mo(red)] en fonction de l'absorbance A mesurée.

Mo(red) est la seule espèce colorée de la solution : la relation $A = k\,c$ s'écrit $A = k\,[\text{Mo(red)}]$.

$$[\text{Mo(red)}] = \frac{A}{k}$$

COMPRENDRE

$A = k\,c$ est la loi de Beer-Lambert. Elle ne vaut que pour une solution peu concentrée, à longueur d'onde fixée ; ici 720 nm, dans le rouge, couleur absorbée par une solution bleue.

2.2.1 Compléter le tableau d'évolution de la transformation (1), tableau A3 de l'annexe.

Tous les nombres stœchiométriques valent 1 : chaque réactif perd x mol, chaque produit gagne x mol.

Équation		F	+ Mo(ox)	= F'	+ Mo(red)
État initial	$x = 0$	$n_i(\text{F})$	$n_i(\text{Mo})$	0	0
En cours	x	$n_i(\text{F}) - x$	$n_i(\text{Mo}) - x$	x	x
État final	x_f	$n_i(\text{F}) - x_f$	$n_i(\text{Mo}) - x_f$	x_f	x_f

À tout instant : $n(\text{Mo(red)}) = x$.

2.2.2 Montrer que l'avancement x est proportionnel à l'absorbance à tout instant.

Données utiles $[\text{Mo(red)}] = A/k$ (2.1.3) ; $V = 100{,}0$ mL

D'après le tableau, $n(\text{Mo(red)}) = x$, donc dans la solution de volume V : $[\text{Mo(red)}] = \frac{x}{V}$.

Or $[\text{Mo(red)}] = \frac{A}{k}$, d'où $\frac{x}{V} = \frac{A}{k}$.

$x = \frac{V}{k}\,A$: comme V et k sont constants, x est proportionnel à A.

PIÈGE

Affirmer la proportionnalité sans préciser que V et k sont des constantes : c'est cette phrase qui justifie le mot « proportionnel ».

2.2.3 Montrer que la vitesse volumique de réaction peut s'écrire $v = \frac{1}{k}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$.

Données utiles $v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$; $x = \frac{V}{k}A$ (2.2.2)

On remplace x par son expression, puis on sort de la dérivée le facteur constant $\frac{V}{k}$:

$$v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{V}{k}A\right) = \frac{1}{V} \times \frac{V}{k}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$$

$$\boxed{v = \frac{1}{k}\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}}$$

COMPRENDRE
Cette vitesse est aussi $\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Mo(red)}]}{\mathrm{d}t}$: c'est la vitesse volumique d'apparition du produit, définition retenue dans le programme actuel de spécialité.

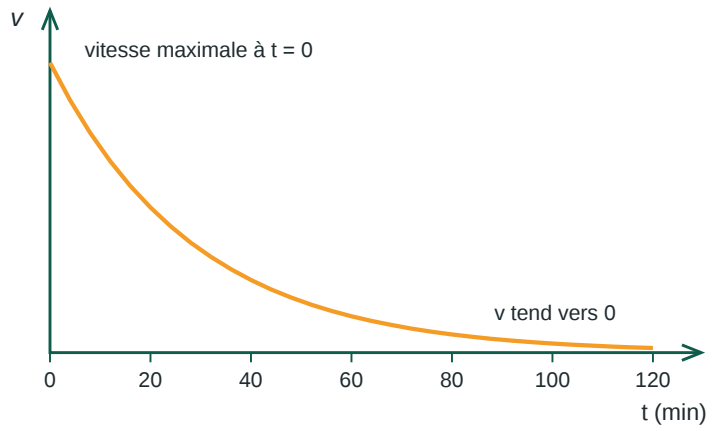
2.2.4 À partir de la figure A4 et de la relation précédente, tracer l'allure de l'évolution de la vitesse volumique au cours du temps.

$\frac{\mathrm{d}A}{\mathrm{d}t}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $A(t)$, et v lui est proportionnelle.

Sur la figure A4, la tangente est la plus inclinée à $t = 0$, puis sa pente diminue sans cesse et la tangente devient presque horizontale vers 110 min.

La vitesse est maximale à $t = 0$, décroît au cours du temps et tend vers zéro.

PIÈGE
Recopier la forme de la courbe $A(t)$: A augmente, mais c'est sa pente qui donne v, et cette pente diminue.



2.2.4 · Allure de la vitesse volumique de réaction au cours du temps

2.2.5 En déduire si la variation de l'intensité de la couleur est mieux détectée par le chimiste pendant la première ou la deuxième heure de l'enregistrement.

La vitesse est grande pendant la première heure : l'absorbance y varie beaucoup, de 0 à environ 0,49. Pendant la deuxième heure la vitesse est presque nulle : l'absorbance ne passe que de 0,49 à environ 0,56.

La variation de l'intensité de la couleur est mieux détectée pendant la première heure.

MÉTHODE
Appuyer la réponse sur deux lectures de la courbe ($t = 60$ min et fin de l'enregistrement) : une comparaison chiffrée vaut mieux qu'une impression visuelle.

2.3.1 L'absorbance finale vaut $A_{fin} = 0{,}56$. En justifiant la méthode, déterminer la valeur du temps de demi-réaction.

Données utiles $A_{fin} = 0{,}56$; $x = \dfrac{V}{k} A$ (2.2.2)

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement vaut la moitié de l'avancement final : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

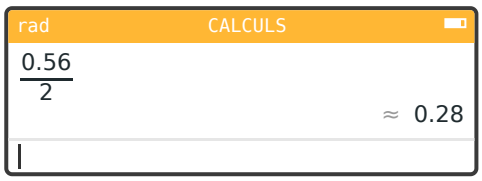
Comme x est proportionnel à A, cela revient à $A(t_{1/2}) = \dfrac{A_{fin}}{2} = \dfrac{0{,}56}{2} = 0{,}28$.

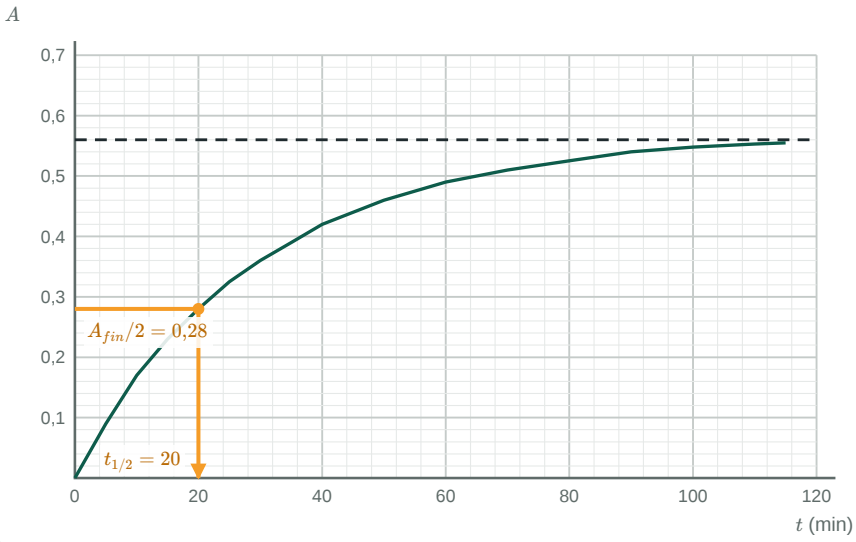
On lit sur la figure A4 l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée 0,28.

$t_{1/2} = 20$ min

PIÈGE
Prendre la moitié de la durée de l'expérience (environ 55 min) : $t_{1/2}$ se définit sur l'avancement, pas sur le temps.

À LA CALCULATRICE





2.3.1 · Figure A4 : lecture du temps de demi-réaction

2.3.2 Le chimiste ne voit aucune coloration pendant les cinq premières minutes. Proposer une modification du protocole permettant de diminuer le temps de demi-réaction.

Diminuer $t_{1/2}$ revient à accélérer la réaction, donc à agir sur un facteur cinétique : la température ou la concentration des réactifs.

On peut augmenter la température du bain-marie (ou augmenter la concentration initiale en molybdate d'ammonium).

COMPRENDRE
Augmenter la concentration en fructose, réactif limitant, augmenterait aussi l'absorbance finale. Un catalyseur adapté accélérerait également la réaction sans modifier l'état final.