L'EAU, ne la gaspillez pas

Bac S 2010 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1.1 Écrire les demi-équations acido-basiques associées à l'ion hydrogénocarbonate.

Données utiles couples $(CO_2, H_2O)/HCO_3^-$ et HCO_3^-/CO_3^{2-}

L'ion hydrogénocarbonate appartient à deux couples : il est la base du premier et l'acide du second.

Couple $(CO_2, H_2O)/HCO_3^-$: $(CO_2, H_2O)(aq) = HCO_3^-(aq) + H^+$

Couple HCO_3^-/CO_3^{2-} : $HCO_3^-(aq) = CO_3^{2-}(aq) + H^+$

$(CO_2, H_2O) = HCO_3^- + H^+$ et $HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$

PIÈGE
Oublier une charge : chaque demi-équation doit conserver les éléments et la charge électrique. À vérifier des deux côtés du signe égal.

COMPRENDRE
Une espèce qui peut céder un ion H^+ dans un couple et en capter un dans un autre est une espèce amphotère (un ampholyte).

1.1.2 Sur un axe gradué en pH, placer les pK_A et préciser les domaines de prédominance des espèces des deux couples.

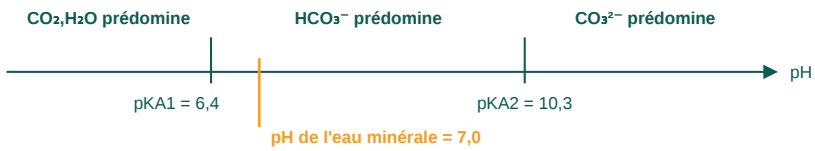
Données utiles $pK_{A1} = 6{,}4$; $pK_{A2} = 10{,}3$

Pour un couple acide/base, l'acide prédomine si $pH < pK_A$ et la base prédomine si $pH > pK_A$.

- $pH < 6{,}4$: (CO_2, H_2O) prédomine ;
- $6{,}4 < pH < 10{,}3$: HCO_3^- prédomine ;
- $pH > 10{,}3$: CO_3^{2-} prédomine.

Trois domaines séparés par $pK_{A1} = 6{,}4$ et $pK_{A2} = 10{,}3$ (voir le diagramme).

MÉTHODE
La relation $pH = pK_A + \log \dfrac{[base]}{[acide]}$ justifie le diagramme : si $pH > pK_A$, le logarithme est positif, donc $[base] > [acide]$.



1.1.2 · Diagramme de prédominance (en orange, le pH de l'eau minérale, utile à la question 1.1.3)

1.1.3 Justifier que l'ion hydrogénocarbonate est l'espèce prédominante dans cette eau minérale.

Données utiles $pH = 7{,}0$ (étiquette)

Le pH de l'eau minérale vaut 7,0 : il est compris entre $pK_{A1} = 6{,}4$ et $pK_{A2} = 10{,}3$.

$6{,}4 < 7{,}0 < 10{,}3$: le pH est dans le domaine de prédominance de HCO_3^-.

COMPRENDRE
Prédominante ne veut pas dire seule : à $pH = 7{,}0$, proche de pK_{A1}, il reste du dioxyde de carbone dissous en quantité non négligeable.

1.2.1.1 Exprimer le quotient de réaction Q_r associé à la réaction (1).

Données utiles (1) : $HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) = (CO_2, H_2O)(aq) + H_2O(l)$

L'eau est le solvant : elle n'apparaît pas dans le quotient de réaction.

$$Q_r = \frac{[CO_2, H_2O]}{[HCO_3^-]\,[H_3O^+]}$$

PIÈGE
Faire figurer $[H_2O]$ au numérateur. Seules les espèces dissoutes interviennent, par leur concentration en $mol \cdot L^{-1}$.

1.2.1.2 Montrer qu'à l'équilibre $Q_{r,\text{éq}} = K = 2{,}5 \times 10^6$. Cette valeur dépend-elle de la composition initiale du système ?

Données utiles $\text{p}K_{A1} = 6{,}4$

La constante d'acidité du couple $(CO_2, H_2O)/HCO_3^-$ est associée à la réaction de l'acide sur l'eau, qui est la réaction inverse de (1) :

$$K_{A1} = \frac{[HCO_3^-]_{\text{éq}}\,[H_3O^+]_{\text{éq}}}{[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}}$$

Donc $K = Q_{r,\text{éq}} = \dfrac{[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}}{[HCO_3^-]_{\text{éq}}\,[H_3O^+]_{\text{éq}}} = \dfrac{1}{K_{A1}} = 10^{\text{p}K_{A1}}$

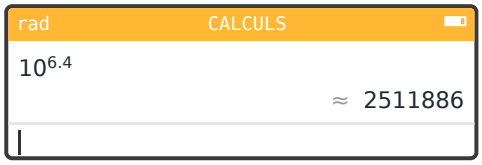
$K = 10^{6{,}4} = 2{,}5 \times 10^6$

Pour une réaction donnée, la valeur de K est fixée par la seule température : elle est la même quelle que soit la composition initiale du système.

$K = 10^{6{,}4} = 2{,}5 \times 10^6$, valeur attendue ; elle est indépendante de la composition initiale.

MÉTHODE
La constante d'une réaction écrite en sens inverse est l'inverse de la constante de départ. Avec $K_A = 10^{-\text{p}K_A}$, on obtient directement $1/K_A = 10^{\text{p}K_A}$.

À LA CALCULATRICE



1.2.1.3 Préciser, sans calcul, la valeur que doit avoir le taux d'avancement à l'équilibre pour que la réaction (1) serve au dosage. Justifier.

Données utiles $K = 2{,}5 \times 10^6$ (1.2.1.2)

Une réaction support de dosage doit être totale (et rapide) : tout l'acide versé avant l'équivalence doit être consommé par les ions hydrogénocarbonate. L'avancement final doit donc être égal à l'avancement maximal.

Le taux d'avancement à l'équilibre doit valoir $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}} = 1.$

COMPRENDRE
La valeur élevée de K (bien supérieure à 10^4) est cohérente avec une transformation quasi totale.

1.2.2.1 En s'appuyant sur l'équation (1), définir l'équivalence lors du dosage des ions hydrogénocarbonate.

À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction (1) : ils sont tous deux entièrement consommés. Les nombres stœchiométriques valant 1 et 1 :

$n(H_3O^+)_{\text{versé à l'équivalence}} = n(HCO_3^-)_{\text{initial}}$

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, le réactif limitant est l'ion H_3O^+ versé ; après, c'est l'ion HCO_3^-. L'équivalence est le changement de réactif limitant.

1.2.2.2 Déterminer les coordonnées du point d'équivalence.

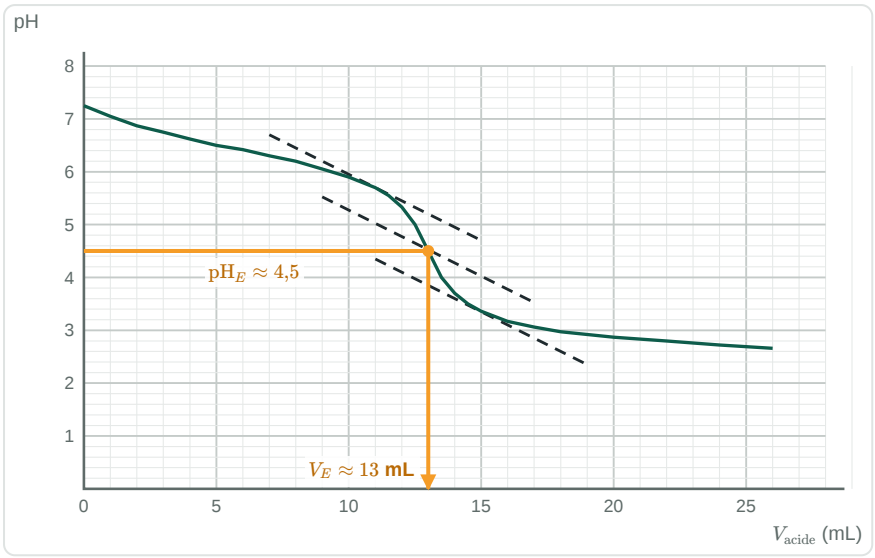
Données utiles courbe $\text{pH} = f(V_{\text{acide}})$ de l'annexe

On applique la méthode des tangentes parallèles : on trace deux tangentes parallèles à la courbe, de part et d'autre du saut de pH, puis la droite parallèle située à égale distance des deux. Elle coupe la courbe au point d'équivalence E.

$V_E \approx 13\ \text{mL}$ et $\text{pH}_E \approx 4{,}5$

PIÈGE
Lire le volume au début ou à la fin du saut. Le point E est au milieu du saut, là où la pente de la courbe est la plus forte.

COMPRENDRE
Le pH à l'équivalence est acide : la solution contient alors l'acide faible (CO_2, H_2O) formé par la réaction.



1.2.2.2 · Courbe de l'annexe : méthode des tangentes parallèles (en tirets) et lecture du point d'équivalence

1.2.2.3 Calculer la concentration en ions hydrogénocarbonate de cette eau minérale et la comparer à l'indication de l'étiquette.

Données utiles $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_1 = 20\ \text{mL}$; $V_E = 13\ \text{mL}$ (1.2.2.2) ; $M(HCO_3^-) = 61\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; étiquette : $403\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

À l'équivalence : $n(HCO_3^-)_{\text{initial}} = n(H_3O^+)_{\text{versé}}$, soit $[HCO_3^-]\,V_1 = C\,V_E$.

$$[HCO_3^-] = \frac{C\,V_E}{V_1} = \frac{1{,}0 \times 10^{-2} \times 13}{20} = 6{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Concentration massique : $t = [HCO_3^-] \times M = 6{,}5 \times 10^{-3} \times 61 = 0{,}40\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, soit environ $4{,}0 \times 10^{2}\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

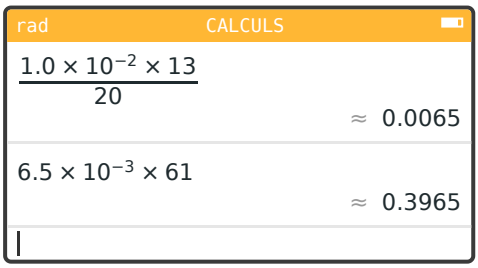
L'étiquette indique $403\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$: l'écart est inférieur à 2 %, de l'ordre de la précision du dosage.

$[HCO_3^-] = 6{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, soit $t \approx 0{,}40\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: résultat en accord avec l'étiquette.

PIÈGE
Comparer $6{,}5 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $403\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ sans convertir. L'étiquette donne une concentration massique : il faut multiplier par la masse molaire.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C, V_1 et V_E. Les volumes peuvent rester en mL dans le rapport V_E/V_1 : les unités se simplifient.

À LA CALCULATRICE



1.2.2.4 Le dosage peut-il être réalisé par colorimétrie avec un indicateur coloré ? Justifier et choisir l'indicateur le plus approprié.

Données utiles $\mathrm{pH}_E \approx 4{,}5$ (1.2.2.2) ; vert de bromocrésol : 3,8 – 5,4 ; bleu de bromothymol : 6,0 – 7,6 ; phénolphtaléine : 8,2 – 10,0

Oui : les espèces mises en jeu sont incolores et la courbe présente un saut de pH net à l'équivalence, ce qui permet un changement de teinte repérable.

L'indicateur convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence. Seule la zone 3,8 – 5,4 contient $\mathrm{pH}_E \approx 4{,}5$.

Indicateur adapté : le vert de bromocrésol (virage du bleu au jaune à l'équivalence).

COMPRENDRE
Le pH diminue pendant le dosage : la solution passe de la teinte basique (bleu) à la teinte acide (jaune). Le bleu de bromothymol virerait dès le début, bien avant l'équivalence.

2.1 Écrire les formules semi-développées de l'acide éthanoïque et du 3-méthylbutan-1-ol.

Acide éthanoïque (deux atomes de carbone, groupe carboxyle) :
$\mathrm{CH_3{-}COOH}$

3-méthylbutan-1-ol (chaîne de quatre carbones, groupe hydroxyle sur le carbone 1, groupe méthyle sur le carbone 3) :
$\mathrm{HO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_3}$

$\mathrm{CH_3{-}COOH}$ et $\mathrm{HO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_3}$

MÉTHODE
On retrouve les réactifs en coupant l'ester au niveau de la liaison $\mathrm{C{-}O}$ simple : le côté $\mathrm{CH_3{-}CO^-}$ vient de l'acide, le côté $\mathrm{{-}O{-}CH_2^-}$ … vient de l'alcool.

2.2.1 Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de l'acétate d'isoamyle.

L'hydrolyse de l'ester redonne l'acide carboxylique et l'alcool dont il est issu :

$$\mathrm{CH_3{-}COO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_3 + H_2O}$$
$$= \mathrm{CH_3{-}COOH + HO{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_3}$$

En formules brutes : $\mathrm{C_7H_{14}O_2 + H_2O = C_2H_4O_2 + C_5H_{12}O}$

COMPRENDRE
Le signe « = » rappelle que la transformation est limitée : l'estérification, réaction inverse, se produit en même temps.

2.2.2 Calculer les quantités initiales d'ester et d'eau introduites.

Données utiles $m(\text{ester}) = 6{,}5\ \text{g}$; $m(\text{eau}) = 0{,}90\ \text{g}$; $M(\mathrm{H}) = 1$, $M(\mathrm{C}) = 12$, $M(\mathrm{O}) = 16\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ester $\mathrm{C_7H_{14}O_2}$: $M = 7\times 12 + 14\times 1 + 2\times 16 = 130\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$n_i(\text{ester}) = \frac{m(\text{ester})}{M(\text{ester})} = \frac{6{,}5}{130} = 5{,}0\times 10^{-2}\ \text{mol}$$

Eau : $M = 2\times 1 + 16 = 18\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$n_i(\text{eau}) = \frac{m(\text{eau})}{M(\text{eau})} = \frac{0{,}90}{18} = 5{,}0\times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$n_i(\text{ester}) = n_i(\text{eau}) = 5{,}0\times 10^{-2}\ \text{mol}$: mélange équimolaire.

PIÈGE
Se tromper dans la formule brute de l'ester. Compter les atomes sur la formule semi-développée : 7 C, 14 H, 2 O.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$7 \times 12 + 14 \times 1 + 2 \times 16$ = 130

$\frac{6.5}{130}$ ≈ 0.05

$\frac{0.90}{18}$ ≈ 0.05

2.2.3 Calculer le quotient de réaction initial et en déduire le sens d'évolution du système.

Données utiles $Q_{r,\text{éq}} = 0{,}25$

Ici l'eau est un réactif et non le solvant : elle figure dans le quotient de réaction.

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{acide}]_i\,[\text{alcool}]_i}{[\text{ester}]_i\,[\text{eau}]_i}$$

À l'état initial, le mélange ne contient ni acide ni alcool : le numérateur est nul, donc $Q_{r,i} = 0$.

$Q_{r,i} < Q_{r,\text{éq}}$: le système évolue dans le sens direct, celui de l'hydrolyse de l'ester.

$Q_{r,i} = 0 < Q_{r,\text{éq}} = 0{,}25$: évolution dans le sens direct.

MÉTHODE
Critère d'évolution : si $Q_{r,i} < K$, sens direct ; si $Q_{r,i} > K$, sens inverse ; si $Q_{r,i} = K$, le système est à l'équilibre et n'évolue pas.

2.2.4 Compléter le tableau d'avancement de l'annexe et déterminer l'avancement à l'état d'équilibre.

Données utiles $n_i = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol pour l'ester et pour l'eau (2.2.2) ; $Q_{r,\text{éq}} = 0{,}25$

Tableau : voir l'annexe complétée. Si la transformation était totale : $n_i - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

À l'équilibre, toutes les espèces occupant le même volume V :

$$Q_{r,\text{éq}} = \frac{\frac{x_f}{V} \times \frac{x_f}{V}}{\frac{n_i - x_f}{V} \times \frac{n_i - x_f}{V}} = \frac{x_f^2}{(n_i - x_f)^2}$$

Les quantités étant positives : $\frac{x_f}{n_i - x_f} = \sqrt{Q_{r,\text{éq}}}$, d'où

$$x_f = \frac{n_i\sqrt{Q_{r,\text{éq}}}}{1 + \sqrt{Q_{r,\text{éq}}}} = \frac{5{,}0 \times 10^{-2} \times \sqrt{0{,}25}}{1 + \sqrt{0{,}25}} = 1{,}7 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

$x_f = 1{,}7 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Oublier la racine carrée et calculer $n_i \times 0{,}25/1{,}25$: on trouverait $1{,}0 \times 10^{-2}$ mol, valeur fausse.

COMPRENDRE
Il reste $5{,}0 \times 10^{-2} - 1{,}7 \times 10^{-2} = 3{,}3 \times 10^{-2}$ mol d'ester, valeur annoncée par l'énoncé à la question 2.3. Le taux d'avancement vaut $x_f/x_{\max} \approx 0{,}33$.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{5.0 \times 10^{-2} \times \sqrt{0.25}}{1 + \sqrt{0.25}}$ ≈ 0.01666667

Équation chimique		Ester +	eau =	acide carboxylique +	alcool
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	0	$5{,}0 \times 10^{-2}$	$5{,}0 \times 10^{-2}$	0	0
État au cours de la transformation	x	$5{,}0 \times 10^{-2} - x$	$5{,}0 \times 10^{-2} - x$	x	x
État si la transformation est totale	x_{max}	0	0	$5{,}0 \times 10^{-2}$	$5{,}0 \times 10^{-2}$
État final réel	x_f	$3{,}3 \times 10^{-2}$	$3{,}3 \times 10^{-2}$	$1{,}7 \times 10^{-2}$	$1{,}7 \times 10^{-2}$

2.2.4 · Tableau d'avancement de l'annexe complété (en orange, ce que l'on écrit)

2.3.1 Reste-t-il la même quantité d'ester à l'équilibre si les quantités initiales sont celles de la question 2.2 et la température égale à 95 °C ? Justifier.

Données utiles à 75 °C, ester restant à l'équilibre : $3{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}$

La température est un facteur cinétique : à 95 °C, l'état d'équilibre est atteint plus rapidement. En revanche, pour l'hydrolyse d'un ester, elle ne modifie pas la composition du système à l'équilibre, les quantités initiales étant inchangées.

Oui : il reste la même quantité d'ester, $3{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}$, mais l'équilibre est atteint plus vite.

COMPRENDRE
C'est une particularité de l'estérification et de l'hydrolyse : ces transformations n'échangent presque pas d'énergie thermique, leur constante d'équilibre ne varie donc quasiment pas avec la température.

2.3.2 Reste-t-il la même quantité d'ester à l'équilibre si la quantité initiale d'ester est identique, avec 100 mL d'eau dans le mélange initial, à 75 °C ? Justifier.

Données utiles $n_i(\text{ester}) = 5{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}$ (2.2.2) ; $M(\text{eau}) = 18\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; masse volumique de l'eau : $1{,}0\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

100 mL d'eau ont une masse de 100 g, soit $n(\text{eau}) = \dfrac{100}{18} \approx 5{,}6\ \text{mol}$: l'eau est en très large excès par rapport à l'ester ($5{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}$).

La température étant la même, $Q_{r,\text{éq}}$ garde la valeur $0{,}25$. Avec davantage d'eau, il faut un avancement final plus grand pour que le quotient de réaction atteigne cette valeur : l'ester est davantage hydrolysé.

Non : il reste moins de $3{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}$ d'ester, l'excès d'eau augmente le taux d'avancement final.

MÉTHODE
Mettre un réactif en excès déplace l'équilibre dans le sens direct. Pour améliorer le rendement d'une transformation limitée, on peut aussi éliminer un produit au fur et à mesure.

À LA CALCULATRICE

