La bouillote magique

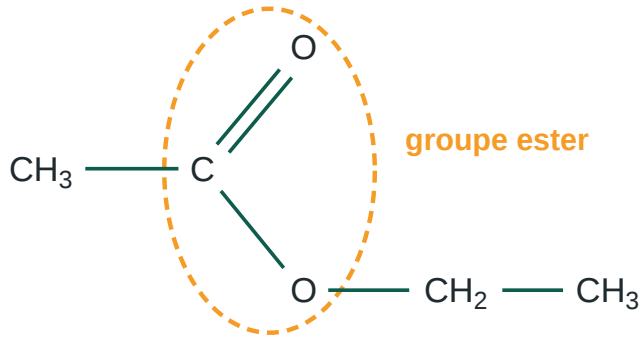
Bac S 2010 Nouvelle-Calédonie rattrapage (ancien programme) · Exercice 3 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Recopier la formule semi-développée de l'éthanoate d'éthyle, puis entourer et nommer le groupe caractéristique présent dans la molécule.

La formule est recopiée ci-dessous. Le groupe caractéristique est formé de l'atome de carbone, de l'oxygène doublement lié et de l'oxygène simplement lié qui porte la chaîne éthyle.

Groupe caractéristique **ester** $-\mathrm{COO}-$: la molécule appartient à la famille des esters.

PIÈGE
Entourer seulement $\mathrm{C{=}O}$: c'est le groupe carbonyle. Le groupe ester comprend aussi l'oxygène simplement lié au carbone.



1.1 · Éthanoate d'éthyle : le groupe caractéristique ester est entouré

1.2.1 Donner une formule semi-développée et le nom de l'espèce chimique de formule brute $\mathrm{C_2H_6O}$.

L'hydrolyse basique d'un ester donne un ion carboxylate et un alcool. L'alcool provient ici du groupe éthyle de l'ester : il possède deux atomes de carbone.

$\mathrm{CH_3{-}CH_2{-}OH}$: c'est l'**éthanol**.

COMPRENDRE
Le nom de l'ester se lit en deux morceaux : « éthanoate » donne l'ion éthanoate $\mathrm{CH_3CO_2^-}$, « d'éthyle » donne l'alcool, l'éthanol.

1.2.2 Que peut-on dire de l'avancement final de cette réaction ?

L'hydrolyse basique d'un ester est une transformation totale : elle s'arrête lorsque le réactif limitant est entièrement consommé.

L'avancement final est égal à l'avancement maximal : $x_f = x_{max}$.

PIÈGE
Ne pas confondre avec l'hydrolyse d'un ester par l'eau seule, qui est limitée ($x_f < x_{max}$). C'est la présence des ions $\mathrm{HO^-}$ qui rend la transformation totale.

2.1.1 Calculer la quantité de matière initiale n_0 en ions hydroxyde contenue dans le volume V_0.

Données utiles $V_0 = 200\ \mathrm{mL}$; $c_0 = 1{,}00 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

$n_0 = c_0 \times V_0$ avec $V_0 = 200 \times 10^{-3}\ \mathrm{L}$.

$n_0 = 1{,}00 \times 10^{-3} \times 200 \times 10^{-3} = 200 \times 10^{-6}\ \mathrm{mol}$

$n_0 = 2{,}00 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}$

PIÈGE
Laisser V_0 en millilitres : le résultat serait mille fois trop grand.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme c_0 et V_0. La calculatrice est interdite : on regroupe les puissances de dix, puis on utilise les aides au calcul du sujet.

2.1.2 Calculer la quantité de matière initiale n_1 d'éthanoate d'éthyle contenue dans le volume $V_1 = 1{,}0$ mL.

Données utiles $M = 88\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\rho = 0{,}90\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; aide au calcul : $\dfrac{9{,}0}{8{,}8} = 1{,}0$

Masse d'ester introduite : $m_1 = \rho \times V_1$, donc $n_1 = \dfrac{m_1}{M} = \dfrac{\rho \times V_1}{M}$.

$$n_1 = \frac{0{,}90 \times 1{,}0}{88} = \frac{9{,}0 \times 10^{-1}}{8{,}8 \times 10^{1}} = \frac{9{,}0}{8{,}8} \times 10^{-2}$$

$n_1 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Parmi les trois aides au calcul, choisir le bon quotient : c'est $9{,}0/8{,}8$, et non $8{,}8/9{,}0$.

MÉTHODE
Pour un liquide pur : masse par $m = \rho V$, puis quantité par $n = m/M$. Ici ρ est en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ et V_1 en mL : aucune conversion n'est nécessaire.

2.1.3 En considérant la réaction comme totale, compléter littéralement le tableau d'évolution de la figure 1 de l'annexe (x : avancement de la réaction).

Tous les nombres stœchiométriques valent 1 : à l'avancement x, il a disparu x mol de chaque réactif et il s'est formé x mol de chaque produit. Les ions Na^+ sont spectateurs : leur quantité reste n_0.

Tableau complété ci-dessous ; la réaction étant totale, $x_f = x_{max}$.

PIÈGE
« Littéralement » : on écrit n_0, n_1 et x, pas les valeurs numériques.

Équation chimique		$Na^+(aq)$ + $HO^-(aq)$ + $C_4H_8O_2(l)$ = $C_2H_6O(l)$ + $CH_3CO_2^-(aq)$ + $Na^+(aq)$					
État du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière (en mol)					
État initial	0	n_0	n_0	n_1	0	0	n_0
En cours de transformation	x	n_0	$n_0 - x$	$n_1 - x$	x	x	n_0
État final	x_f	n_0	$n_0 - x_f$	$n_1 - x_f$	x_f	x_f	n_0

2.1.3 · Figure 1 de l'annexe complétée (en orange : ce que l'élève écrit), avec $x_f = x_{max}$

2.1.4 Quel est le réactif limitant ?

Données utiles $n_0 = 2{,}00 \times 10^{-4}$ mol (2.1.1) ; $n_1 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol (2.1.2)

Si HO^- est limitant : $n_0 - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = n_0 = 2{,}00 \times 10^{-4}$ mol.

Si l'ester est limitant : $n_1 - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = n_1 = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol.

On retient la plus petite valeur : $n_0 < n_1$.

Le réactif limitant est l'ion hydroxyde HO^- et $x_{max} = n_0 = 2{,}00 \times 10^{-4}$ mol.

COMPRENDRE
Vérification sur la figure 2 : la courbe plafonne à $200\ \mu\text{mol} = 2{,}00 \times 10^{-4}$ mol. L'ester est en très large excès (cinquante fois plus que HO^-).

2.2.1 Montrer que la conductivité σ_0 de la solution initiale s'écrit $\sigma_0 = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})\, c_0$.

À $t_0 = 0$, les seuls ions présents sont Na^+ et HO^- (autoprotolyse de l'eau négligée) :

$\sigma_0 = \lambda_{Na^+}\,[Na^+]_0 + \lambda_{HO^-}\,[HO^-]_0$

La solution d'hydroxyde de sodium a pour concentration apportée c_0 et $V = V_0$, donc $[Na^+]_0 = [HO^-]_0 = \dfrac{n_0}{V} = c_0$.

$\sigma_0 = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})\, c_0$

PIÈGE
L'éthanoate d'éthyle est une molécule, pas un ion : il ne figure pas dans la somme. Seules les espèces chargées conduisent le courant.

2.2.2 Expliquer qualitativement pourquoi la conductivité de la solution diminue entre $t_0 = 0$ min et l'état final.

Données utiles $\lambda_{HO^-} = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda_{CH_3CO_2^-} = 4{,}1 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

La concentration des ions Na^+, spectateurs, ne varie pas. Chaque ion HO^- qui réagit est remplacé par un ion $CH_3CO_2^-$: le nombre total d'ions ne change pas, seule leur nature change.

Or $\lambda_{CH_3CO_2^-} < \lambda_{HO^-}$: l'ion éthanoate conduit environ cinq fois moins bien que l'ion hydroxyde.

Des ions très conducteurs sont remplacés par des ions moins conducteurs : σ diminue.

COMPRENDRE
On le retrouve avec les expressions données : $\sigma_f - \sigma_0 = (\lambda_{CH_3CO_2^-} - \lambda_{HO^-})\, c_0 < 0$.

2.2.3 Montrer, à l'aide du tableau d'évolution, qu'à une date t : $\sigma = \sigma_0 + \dfrac{x}{V}(\lambda_{CH_3CO_2^-} - \lambda_{HO^-})$.

À la date t, trois ions sont présents. D'après le tableau, avec $V = V_0$:

$$[Na^+] = \frac{n_0}{V} = c_0 \ ; \quad [HO^-] = \frac{n_0 - x}{V} = c_0 - \frac{x}{V} \ ; \quad [CH_3CO_2^-] = \frac{x}{V}$$

$$\sigma = \lambda_{Na^+}\, c_0 + \lambda_{HO^-}\left(c_0 - \frac{x}{V}\right) + \lambda_{CH_3CO_2^-}\frac{x}{V}$$

$$\sigma = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})\, c_0 + \frac{x}{V}(\lambda_{CH_3CO_2^-} - \lambda_{HO^-})$$

On reconnaît σ_0 (2.2.1) dans le premier terme.

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{x}{V}(\lambda_{CH_3CO_2^-} - \lambda_{HO^-})$$

COMPRENDRE
La parenthèse est négative : σ est une fonction affine décroissante de x. Mesurer σ revient donc à mesurer x : c'est le principe du suivi conductimétrique.

MÉTHODE
Écrire la loi de Kohlrausch avec tous les ions, remplacer chaque concentration par son expression du tableau divisée par V, puis regrouper les termes pour faire apparaître σ_0.

2.3.1 La vitesse volumique de réaction est $v = \dfrac{1}{V}\dfrac{dx}{dt}$. En précisant la méthode utilisée, décrire son évolution au cours du temps.

V est constant : v est proportionnelle à $\dfrac{dx}{dt}$, c'est-à-dire à la pente de la tangente tracée, à la date considérée, sur la courbe $x(t)$.

Méthode : on trace la tangente à la courbe de la figure 2 à plusieurs dates et on compare les pentes. La tangente est très inclinée à $t = 0$, de moins en moins ensuite, puis horizontale vers la fin.

La vitesse volumique est maximale à $t = 0$, puis diminue au cours du temps jusqu'à s'annuler.

COMPRENDRE
Cette diminution s'explique par un facteur cinétique : la concentration du réactif HO^- diminue au fur et à mesure de sa consommation.

2.3.2 Peut-on considérer qu'à la date $t_1 = 14$ min le système a atteint son état final ? Justifier.

Données utiles $x_{max} = 2{,}00 \times 10^{-4}$ mol (2.1.4)

Sur la figure 2, à $t_1 = 14$ min, on lit $x = 200\ \mu\text{mol} = 2{,}00 \times 10^{-4}$ mol, soit $x = x_{max}$. De plus la courbe est horizontale : x n'évolue plus.

Oui : à $t_1 = 14$ min, $x = x_{max} = 200\ \mu\text{mol}$, l'état final est atteint.

PIÈGE
Répondre « oui » sans lecture chiffrée ne rapporte rien : la justification attendue est la comparaison de $x(t_1)$ avec x_{max}.

2.3.3 Définir puis déterminer la valeur du temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Définition : $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement soit égal à la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

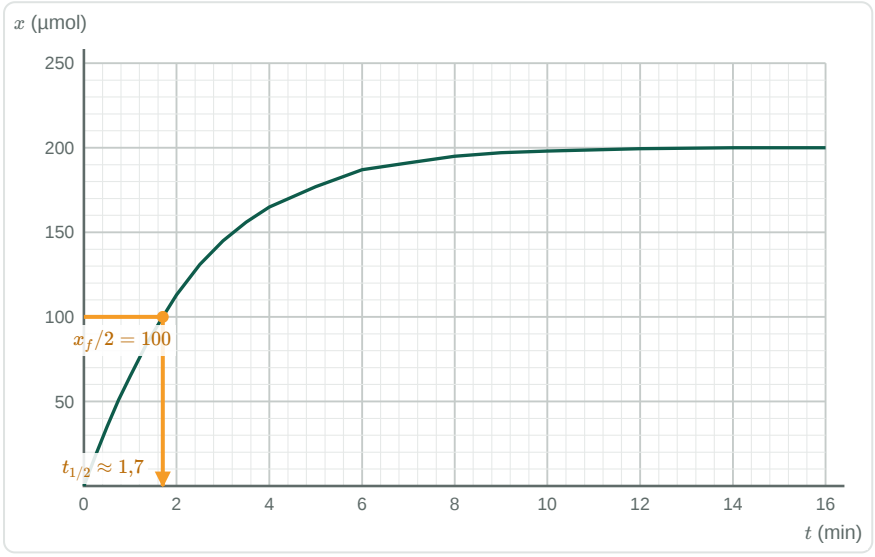
Ici $x_f = x_{max} = 200$ µmol, donc $x(t_{1/2}) = 100$ µmol.

Sur la figure 2, on trace l'horizontale d'ordonnée 100 µmol jusqu'à la courbe, puis on lit l'abscisse du point d'intersection.

$t_{1/2} \approx 1{,}7$ min

PIÈGE
$t_{1/2}$ n'est pas la moitié de la durée totale de la réaction (ce qui donnerait environ 7 min). On part de l'ordonnée $x_f/2$, pas de l'abscisse.

COMPRENDRE
La lecture se fait à environ $0{,}1$ min près : toute valeur comprise entre $1{,}6$ et $1{,}8$ min est acceptable.



2.3.3 · Figure 2 de l'annexe : lecture du temps de demi-réaction

2.3.4 L'expérience est refaite à 40 °C ; $t'_{1/2}$ est le nouveau temps de demi-réaction. Choisir la réponse correcte en justifiant : A : $t'_{1/2} < t_{1/2}$; B : $t'_{1/2} = t_{1/2}$; C : $t'_{1/2} > t_{1/2}$.

La température est un facteur cinétique : à 40 °C, la transformation est plus rapide qu'à 20 °C. L'état final est le même ($x_f = n_0$), mais la moitié de l'avancement final est atteinte plus tôt.

Réponse **A** : $t'_{1/2} < t_{1/2}$.

COMPRENDRE
À l'échelle microscopique, une température plus élevée signifie une agitation plus forte : les chocs entre réactifs sont plus fréquents et plus efficaces.

2.3.5 Exprimer la concentration en ions hydroxyde $[HO^-]_{1/2}$ à la date $t_{1/2}$ en fonction de c_0.

D'après le tableau : $[HO^-] = \dfrac{n_0 - x}{V}$.

À $t_{1/2}$: $x = \dfrac{x_f}{2} = \dfrac{n_0}{2}$, donc $[HO^-]_{1/2} = \dfrac{n_0 - \frac{n_0}{2}}{V} = \dfrac{n_0}{2V}$, avec $\dfrac{n_0}{V} = c_0$.

$[HO^-]_{1/2} = \dfrac{c_0}{2}$

COMPRENDRE
Résultat valable parce que HO^- est le réactif limitant et que la réaction est totale : à $t_{1/2}$, la moitié du réactif limitant a été consommée.

2.3.6 a. À l'aide de la figure 3, montrer que $\ln\left(\frac{c_0}{[HO^-]}\right) = k\,t$ et vérifier que $k = 4{,}0 \times 10^{-1}\ \text{min}^{-1}$. b. Montrer que $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$. c. Calculer $t_{1/2}$ et comparer à la valeur de 2.3.3.

Données utiles aide au calcul : $\ln 2 = 0{,}70$; $[HO^-]_{1/2} = \frac{c_0}{2}$ (2.3.5) ; $t_{1/2} \approx 1{,}7$ min (2.3.3)

a. Les points de la figure 3 sont alignés sur une droite qui passe par l'origine : $\ln\left(\frac{c_0}{[HO^-]}\right)$ est proportionnel à t, ce qui s'écrit $\ln\left(\frac{c_0}{[HO^-]}\right) = k\,t$, où k est le coefficient directeur.

Avec l'origine et le point M $(10\ \text{min}; 4{,}0)$ de la droite : $k = \frac{4{,}0 - 0}{10 - 0} = 0{,}40\ \text{min}^{-1} = 4{,}0 \times 10^{-1}\ \text{min}^{-1}$.

b. À $t = t_{1/2}$, $[HO^-] = \frac{c_0}{2}$, donc $\frac{c_0}{[HO^-]_{1/2}} = 2$. La relation devient $\ln 2 = k\,t_{1/2}$, soit $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

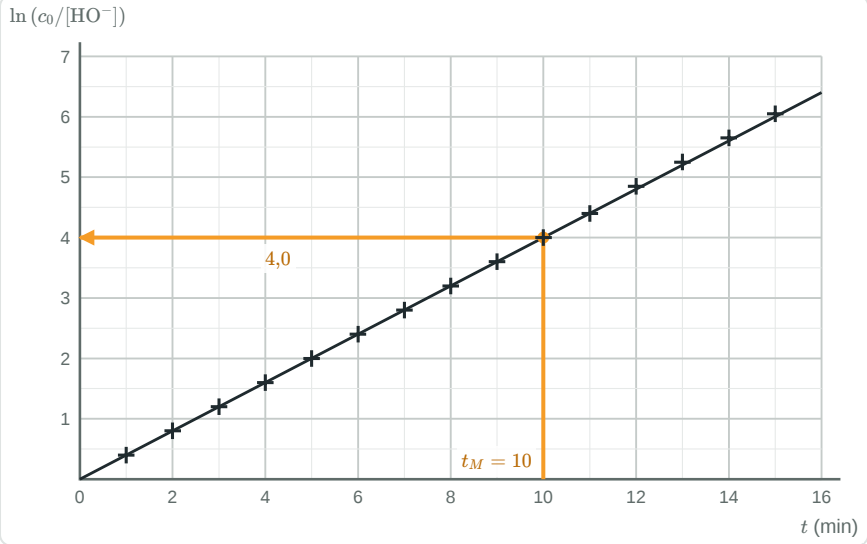
c. $t_{1/2} = \frac{0{,}70}{0{,}40} = \frac{7}{4} = 1{,}75$ min, soit 1,8 min avec deux chiffres significatifs.

Écart avec la lecture graphique : $1{,}8 - 1{,}7 = 0{,}1$ min, de l'ordre de la précision de lecture.

$k = 4{,}0 \times 10^{-1}\ \text{min}^{-1}$; $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx 1{,}8$ min, en accord avec la valeur 1,7 min de 2.3.3.

COMPRENDRE
Cette droite est la signature d'une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à HO^- : $[HO^-] = c_0\,e^{-kt}$. Le temps de demi-réaction ne dépend alors pas de la concentration initiale.

MÉTHODE
Coefficient directeur : prendre deux points de la droite tracée, éloignés et faciles à lire, et non deux points expérimentaux. L'unité de k est celle de l'ordonnée (sans unité) divisée par celle de l'abscisse : min^{-1}.



2.3.6 · Figure 3 de l'annexe : droite passant par l'origine et point M utilisé pour k

3.1 À partir des deux textes, préciser quelle est la perturbation qui provoque la cristallisation dans la bouillotte.

La solution de la bouillotte est sursaturée, donc instable : elle cristallise dès qu'elle est perturbée. D'après la notice, la cristallisation commence lorsque l'on fait cliquer la pièce métallique placée dans la poche.

La perturbation est le « clic » de la petite pièce métallique.

COMPRENDRE
Le clic produit une perturbation mécanique locale qui amorce la formation des premiers cristaux ; ceux-ci servent ensuite de germes et la cristallisation gagne toute la poche.

3.2 Écrire l'équation de la réaction de précipitation qui se produit alors dans la bouillotte.

La précipitation est la réaction inverse de la dissolution : les ions en solution s'assemblent pour former le solide ionique.

$$CH_3CO_2^-\,(aq) + Na^+\,(aq) \longrightarrow CH_3CO_2Na\,(s)$$

PIÈGE
Oublier les états physiques : c'est le passage de (aq) à (s) qui traduit la précipitation. Vérifier aussi la neutralité électrique du solide formé.

3.3 Expliquer l'augmentation de température de la bouillotte ressentie par les utilisateurs.

D'après le texte, la cristallisation est fortement exothermique, à l'inverse de la dissolution qui est endothermique. En cristallisant, le système chimique libère de l'énergie, cédée par transfert thermique au contenu de la poche puis aux mains de l'utilisateur.

La cristallisation, exothermique, libère de l'énergie thermique : la température de la bouillotte s'élève jusqu'à environ 50 °C.

COMPRENDRE
Le bain-marie fait l'inverse : il apporte l'énergie nécessaire à la dissolution, endothermique, des cristaux. En refroidissant sans perturbation, la solution redevient sursaturée et la bouillotte est de nouveau utilisable.