Le synthol(R)

Bac S 2009 Métropole (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Attribuer à l'acide salicylique, au résorcinol et au vératrole le numéro de la molécule qui leur correspond.

- La molécule n°2 porte un groupe carboxyle $-CO_2H$, caractéristique des acides carboxyliques : c'est l'acide salicylique.
- La molécule n°3 porte deux groupes hydroxyle $-OH$: c'est le résorcinol.
- La molécule n°1 n'a ni groupe carboxyle ni groupe hydroxyle (deux groupes $-OCH_3$) : par élimination, c'est le vératrole.

Vératrole : n°1 ; acide salicylique : n°2 ; résorcinol : n°3.

PIÈGE
La molécule n°2 possède aussi un groupe hydroxyle, mais un seul. C'est le groupe carboxyle qui la désigne comme acide salicylique.

1.2.1 Écrire l'équation de la réaction de l'acide salicylique AH avec l'eau.

L'acide AH cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base :

$$AH\,(aq) + H_2O\,(l) = A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

COMPRENDRE
Le signe « = » est la notation de l'ancien programme pour une transformation non totale. Aujourd'hui, on écrit une double flèche $\rightleftharpoons$ pour un acide faible dans l'eau.

1.2.2 Construire le tableau d'évolution du système et le compléter avec des expressions littérales.

Avancement et quantités de matière en mol :

État	Avancement	AH	H_2O	A^-	H_3O^+
initial	0	n_0	solvant	0	0
en cours	x	$n_0 - x$	solvant	x	x
final (équilibre)	$x_{éq}$	$n_0 - x_{éq}$	solvant	$x_{éq}$	$x_{éq}$

À l'équilibre : $n(AH) = n_0 - x_{éq}$ et $n(A^-) = n(H_3O^+) = x_{éq}$.

PIÈGE
Écrire x_{max} dans la dernière ligne. La transformation n'est pas supposée totale : l'état final est un état d'équilibre, d'avancement $x_{éq}$.

1.2.3 Donner la relation entre l'avancement à l'équilibre $x_{éq}$, V_0 et le pH de la solution.

D'après le tableau, $n(H_3O^+)_{éq} = x_{éq}$, donc $[H_3O^+]_{éq} = \dfrac{x_{éq}}{V_0}$.

Par définition du pH : $[H_3O^+]_{éq} = 10^{-pH}$ (en $mol \cdot L^{-1}$).

$$x_{éq} = 10^{-pH} \times V_0$$

COMPRENDRE
On néglige les ions H_3O^+ apportés par l'autoprotolyse de l'eau : à pH 2,6, ils sont en quantité infime devant ceux que fournit l'acide.

1.2.4 Calculer l'avancement à l'équilibre $x_{éq}$ pour la solution préparée.

Données utiles $pH = 2{,}6$; $V_0 = 100{,}0\ mL = 0{,}1000\ L$; relation de la question 1.2.3

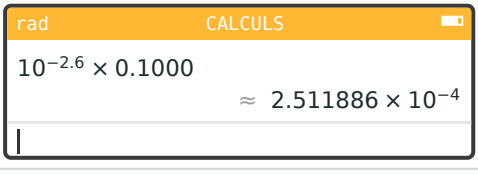
$$x_{éq} = 10^{-pH} \times V_0 = 10^{-2{,}6} \times 0{,}1000$$

$$x_{éq} = 2{,}5 \times 10^{-4}\ mol$$

PIÈGE
Laisser V_0 en millilitres. La concentration 10^{-pH} est en $mol \cdot L^{-1}$: le volume doit être en litres.

COMPRENDRE
Le pH n'est donné qu'au dixième : le résultat ne mérite pas plus de deux chiffres significatifs, même si V_0 en compte quatre.

À LA CALCULATRICE



1.2.5 Définir le taux d'avancement à l'équilibre, calculer sa valeur et dire si la transformation est totale.

Données utiles $x_{éq} = 2{,}5 \times 10^{-4}$ mol (1.2.4) ; $n_0 = 7{,}20 \times 10^{-4}$ mol

Le taux d'avancement à l'équilibre est le rapport de l'avancement à l'équilibre à l'avancement maximal : $\tau = \dfrac{x_{éq}}{x_{max}}$.

L'eau est le solvant, en large excès : AH est le réactif limitant. Si la transformation était totale, $n_0 - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = n_0$.

$$\tau = \frac{x_{éq}}{n_0} = \frac{2{,}5 \times 10^{-4}}{7{,}20 \times 10^{-4}} = 0{,}35$$

$\tau = 0{,}35 = 35\ \%$; $\tau < 1$: la transformation n'est pas totale, l'acide salicylique est un acide faible.

MÉTHODE
Pour juger si une transformation est totale, comparer τ à 1 : $\tau = 1$ signifie totale, $\tau < 1$ signifie limitée. Un taux se donne sans unité ou en pourcentage.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{2.5 \times 10^{-4}}{7.20 \times 10^{-4}}$ ≈ 0.3472222

2.1 Calculer la quantité de matière d'acide salicylique contenue dans $V_A = 100{,}0$ mL de Synthol, puis vérifier que sa concentration est $c_A = 7{,}23 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données utiles notice : 0,0105 g d'acide salicylique pour 100 g de solution ; $\rho = 0{,}950\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $M_A = 138\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Masse de 100,0 mL de solution : $m_{sol} = \rho \times V_A = 0{,}950 \times 100{,}0 = 95{,}0$ g.

Masse d'acide salicylique, par proportionnalité avec la notice : $m_A = \dfrac{0{,}0105 \times 95{,}0}{100} = 9{,}98 \times 10^{-3}$ g.

Quantité de matière : $n_A = \dfrac{m_A}{M_A} = \dfrac{9{,}98 \times 10^{-3}}{138} = 7{,}23 \times 10^{-5}$ mol.

Concentration : $c_A = \dfrac{n_A}{V_A} = \dfrac{7{,}23 \times 10^{-5}}{0{,}1000}$

$n_A = 7{,}23 \times 10^{-5}$ mol et $c_A = 7{,}23 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: c'est la valeur annoncée.

PIÈGE
Confondre 100 g et 100 mL de solution. La notice donne une composition pour 100 g ; or 100,0 mL de Synthol ne pèsent que 95,0 g.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{0.0105 \times 0.950 \times 100.0}{100}$ ≈ 0.009975

$\dfrac{\frac{0.0105 \times 0.950 \times 100.0}{100}}{138}$ ≈ 7.228261×10^{-5}

$\dfrac{7.23 \times 10^{-5}}{0.1000}$ ≈ 7.23×10^{-4}

2.2.1 Définir l'équivalence, puis écrire la relation entre la quantité d'acide salicylique $n_i(\mathrm{C_7H_6O_3})$ et la quantité d'ions hydroxyde $n(\mathrm{HO^-})$ versée pour l'atteindre.

À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du dosage : l'acide et les ions hydroxyde versés sont tous deux entièrement consommés. C'est aussi le moment où le réactif limitant change.

D'après l'équation, une mole d'acide réagit avec une mole d'ions hydroxyde, donc $n_i(\mathrm{C_7H_6O_3}) - x_E = 0$ et $n(\mathrm{HO^-}) - x_E = 0$.

À l'équivalence : $n_i(\mathrm{C_7H_6O_3}) = n(\mathrm{HO^-})_{\text{versé}}$

PIÈGE
Définir l'équivalence par « le pH vaut 7 » ou « les concentrations sont égales ». La définition porte sur des quantités de matière en proportions stœchiométriques.

2.2.2 Donner un encadrement de la concentration c_B de la solution d'hydroxyde de sodium pour que le volume équivalent V_{BE} soit compris entre 5,0 mL et 20,0 mL.

Données utiles $n_A = 7{,}23 \times 10^{-5}$ mol dans $V_A = 100{,}0$ mL (2.1)

À l'équivalence : $n_A = c_B \times V_{BE}$, donc $c_B = \dfrac{n_A}{V_{BE}}$. Plus V_{BE} est grand, plus c_B est petite.

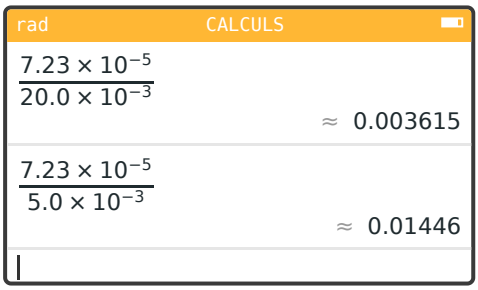
Pour $V_{BE} = 20{,}0$ mL : $c_B = \dfrac{7{,}23 \times 10^{-5}}{20{,}0 \times 10^{-3}} = 3{,}6 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

Pour $V_{BE} = 5{,}0$ mL : $c_B = \dfrac{7{,}23 \times 10^{-5}}{5{,}0 \times 10^{-3}} = 1{,}4 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

$3{,}6 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}} \leqslant c_B \leqslant 1{,}4 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

PIÈGE
Associer la plus petite concentration au plus petit volume. c_B et V_{BE} varient en sens inverse : la borne 5,0 mL donne la concentration maximale.

À LA CALCULATRICE



2.2.3 Décrire, en le justifiant, le protocole de préparation de 50,0 mL de solution de concentration $c_B = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à partir de la solution S_0, en précisant la verrerie.

Données utiles $c_0 = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_B = 50{,}0\ \text{mL}$

Il s'agit d'une dilution : la quantité de soluté prélevée dans S_0 se retrouve dans la solution préparée, soit $c_0 \times V_p = c_B \times V_B$.

$$V_p = \frac{c_B \times V_B}{c_0} = \frac{1{,}0 \times 10^{-2} \times 50{,}0}{1{,}0 \times 10^{-1}} = 5{,}0\ \text{mL}$$

Protocole :

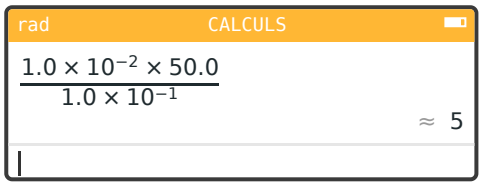
- verser un peu de S_0 dans un bécher et y prélever 5,0 mL avec une pipette jaugée de 5,0 mL munie d'une propipette ;
- les introduire dans une fiole jaugée de 50,0 mL ;
- ajouter de l'eau distillée aux trois quarts, boucher et agiter ;
- compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher et homogénéiser.

On prélève $V_p = 5{,}0\ \text{mL}$ de S_0 (pipette jaugée) que l'on dilue dans une fiole jaugée de 50,0 mL : dilution au dixième.

PIÈGE
Citer une éprouvette graduée ou un bécher pour mesurer les volumes. Une dilution précise exige de la verrerie jaugée : pipette pour le prélèvement, fiole pour le volume final.

COMPRENDRE
La valeur $1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est bien dans l'encadrement de la question 2.2.2 : le volume équivalent attendu est voisin de 7 mL.

À LA CALCULATRICE



2.3.1 a. Le pH à l'équivalence vaut environ 7 : choisir, en justifiant, l'indicateur coloré adapté. b. Quel composant du Synthol peut gêner l'observation du changement de couleur ? Justifier.

Données utiles zones de virage : hélianthine 3,1 – 4,4 ; bleu de bromothymol 6,0 – 7,6 ; phénolphtaléine 8,2 – 10,0

a. Un indicateur coloré convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence. Seule celle du bleu de bromothymol (6,0 – 7,6) contient la valeur 7 : on choisit le bleu de bromothymol.

b. Le Synthol contient un colorant, le jaune de quinoléine (E104) : la solution dosée est déjà jaune. Or le bleu de bromothymol passe du jaune au bleu. La teinte du colorant se superpose à celle de l'indicateur et le virage (vers un vert-bleu) devient difficile à repérer.

a. Bleu de bromothymol. b. Le jaune de quinoléine (E104), qui colore la solution.

MÉTHODE
Choix d'un indicateur : 1) repérer le pH à l'équivalence ; 2) retenir l'indicateur dont la zone de virage encadre cette valeur ; 3) vérifier que la solution dosée n'est pas elle-même colorée.

2.3.2 D'après le texte introductif, quelle espèce présente en quantité importante dans le Synthol déconseille un dosage pH-métrique ?

Les électrodes du pH-mètre ne sont adaptées qu'aux solutions aqueuses. Or le solvant du Synthol n'est pas de l'eau seule : il contient une grande proportion d'éthanol (titre alcoolique de 34,5 % en volume). Les valeurs de pH mesurées dans ce milieu ne seraient pas fiables.

L'éthanol, présent à 34,5 % en volume.

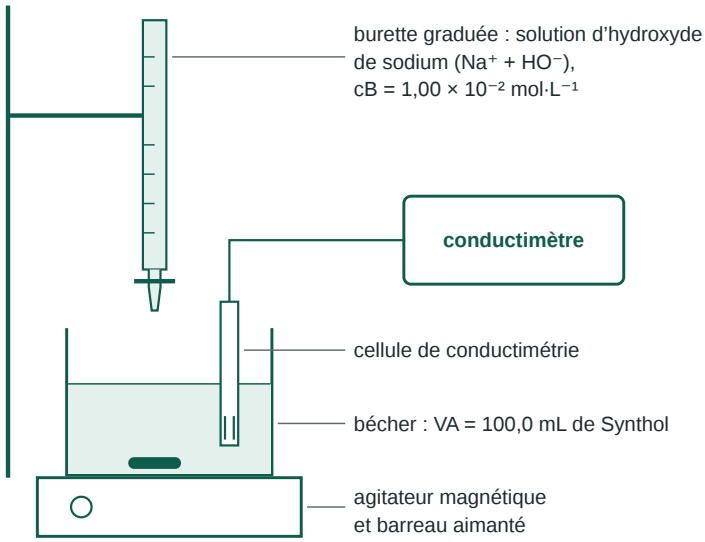
2.4 Faire un schéma légendé du dispositif de titrage conductimétrique.

Le schéma doit faire apparaître :

- la burette graduée contenant la solution titrante d'hydroxyde de sodium, $c_B = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- le bécher contenant la solution titrée : $V_A = 100{,}0\ \text{mL}$ de Synthol ;
- la cellule de conductimétrie plongée dans la solution et reliée au conductimètre ;
- l'agitateur magnétique et son barreau aimanté.

Schéma ci-contre : burette (solution titrante), bécher (Synthol), cellule reliée au conductimètre, agitation magnétique.

PIÈGE
Oublier de nommer les solutions et de dire où elles se trouvent, ou dessiner un pH-mètre. La légende compte autant que le dessin.



2.4 · Dispositif du titrage conductimétrique

2.5.1 Expliquer pourquoi la conductivité augmente après l'équivalence.

Après l'équivalence, tout l'acide salicylique a été consommé : les ions hydroxyde HO^- versés ne réagissent plus. Ils s'accumulent dans le bécher, avec les ions sodium Na^+ qui les accompagnent.

Le volume étant considéré constant, les concentrations $[\text{HO}^-]$ et $[\text{Na}^+]$ augmentent, alors que celle des ions $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$ ne varie plus. D'après $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$, la conductivité augmente.

Après l'équivalence, les ions Na^+ et HO^- ajoutés s'accumulent : σ augmente.

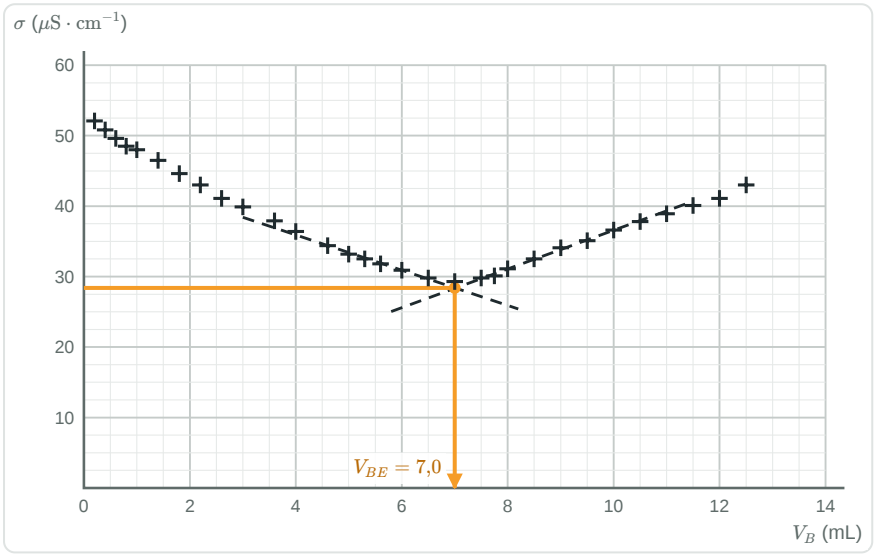
PIÈGE
N'évoquer que les ions hydroxyde. Chaque ajout apporte aussi des ions sodium, spectateurs mais conducteurs : ils contribuent à σ avant comme après l'équivalence.

2.5.2 Déterminer graphiquement, à l'aide des tangentes aux deux portions de courbe proches de l'équivalence, le volume V_{BE} d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.

Données utiles figure 1 de l'annexe

On trace la tangente à la portion décroissante (points entre 4,5 et 6 mL) et la tangente à la portion croissante (points entre 8 et 10 mL). L'équivalence correspond à la rupture de pente : son abscisse est celle du point d'intersection des deux tangentes.

$V_{BE} \approx 7{,}0$ mL



2.5.2 · Figure 1 de l'annexe complétée : tangentes et lecture de V_{BE}

PIÈGE
Lire l'abscisse du point de mesure le plus bas. Près de l'équivalence, la courbe est arrondie : c'est l'intersection des deux tangentes qui donne V_{BE}.

COMPRENDRE
La lecture se fait à quelques dixièmes de millilitre près : toute valeur comprise entre 6,8 et 7,2 mL, cohérente avec le tracé rendu sur l'annexe, est acceptable.

2.5.3 Calculer la concentration en acide salicylique de la solution dosée et la comparer à la valeur de la question 2.1.

Données utiles $c_B = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_{BE} = 7{,}0$ mL (2.5.2) ; $V_A = 100{,}0$ mL ; $c_A = 7{,}23 \times 10^{-4}$ mol · L^{-1} (2.1)

À l'équivalence (2.2.1) : $n_i(C_7H_6O_3) = n(HO^-)_{\text{versé}}$, soit $c_{A,\text{exp}} \times V_A = c_B \times V_{BE}$.

$$c_{A,\text{exp}} = \frac{c_B \times V_{BE}}{V_A} = \frac{1{,}00 \times 10^{-2} \times 7{,}0}{100{,}0} = 7{,}0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Écart relatif avec la valeur tirée de la notice :
$\dfrac{7{,}23 \times 10^{-4} - 7{,}0 \times 10^{-4}}{7{,}23 \times 10^{-4}} \approx 3\ \%$.

$c_{A,\text{exp}} = 7{,}0 \times 10^{-4}$ mol · L^{-1}, à environ 3 % de la valeur de la notice : le dosage confirme la teneur indiquée.

COMPRENDRE
Les deux volumes peuvent rester en millilitres : leur rapport est sans unité. Le résultat a deux chiffres significatifs, comme V_{BE}, lu sur le graphique.

MÉTHODE
« Comparer » deux valeurs, c'est calculer un écart relatif et le commenter. Ici, l'écart est de l'ordre de l'incertitude de lecture de V_{BE} (0,2 mL sur 7 mL, soit 3 %).

À LA CALCULATRICE

