Spécialité : La chimie pour nettoyer les lentilles de contact

Bac S 2009 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Définir le terme « catalyseur ».

Un catalyseur est une espèce chimique qui accélère une transformation sans en modifier l'état final.

Il est consommé puis régénéré au cours de la transformation : on le retrouve intact à la fin et il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

Catalyseur : espèce qui **augmente la vitesse** de la réaction et qui est **régénérée** en fin de transformation.

PIÈGE
Écrire que le catalyseur « ne participe pas » à la réaction. Il intervient dans les étapes intermédiaires, mais il est entièrement restitué.

1.2 Pourquoi qualifie-t-on cette catalyse d'hétérogène ?

Le catalyseur, le platine, est solide ; le réactif, l'eau oxygénée, est en solution aqueuse.

Catalyseur et réactif ne sont pas dans la même phase (solide et liquide) : la catalyse est **hétérogène**.

COMPRENDRE
La réaction a lieu à la surface du platine. Le déposer en couche fine sur un disque offre une grande surface de contact avec très peu de métal.

1.3 Écrire les deux demi-équations électroniques des couples mis en jeu, puis en déduire l'équation de la décomposition de l'eau oxygénée.

Données utiles couples $H_2O_2\,(aq)$ / $H_2O\,(l)$ et $O_2\,(g)$ / $H_2O_2\,(aq)$

Réduction de l'oxydant H_2O_2 :

$$H_2O_2\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^- = 2\,H_2O\,(l)$$

Oxydation du réducteur H_2O_2 :

$$H_2O_2\,(aq) = O_2\,(g) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^-$$

On additionne les deux demi-équations : les $2\,e^-$ et les $2\,H^+$ se simplifient.

$$2\,H_2O_2\,(aq) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l) + O_2\,(g)$$

COMPRENDRE
L'eau oxygénée est l'oxydant d'un couple et le réducteur de l'autre : elle réagit sur elle-même. Une telle réaction s'appelle une dismutation.

MÉTHODE
Demi-équation : équilibrer l'élément principal, puis O avec H_2O, puis H avec H^+, enfin les charges avec des électrons.

2.1 Associer chacun des deux modes opératoires à un type de dosage : par étalonnage ou par titrage.

Premier mode opératoire : on compare la conductivité de S à celles de solutions de concentrations connues, sans transformation chimique. C'est un dosage par étalonnage.

Deuxième mode opératoire : les ions chlorure sont consommés par une réaction chimique avec les ions argent et on repère l'équivalence. C'est un dosage par titrage.

Mode opératoire 1 : **étalonnage** ; mode opératoire 2 : **titrage**.

2.2.1 Déterminer la concentration molaire du chlorure de sodium dans la solution diluée S, puis dans la solution commerciale, en expliquant l'exploitation de la figure 1.

Données utiles $\sigma_S = 1{,}8\ \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$; solution commerciale diluée 10 fois

Les points de la figure 1 sont alignés avec l'origine : la conductivité est proportionnelle à la concentration, $\sigma = k\,c$. On trace la droite d'étalonnage passant par l'origine et au plus près des points.

On place $\sigma_S = 1{,}8\ \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ sur l'axe des ordonnées et on lit l'abscisse du point correspondant de la droite : $c_S = 14\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Vérification : la droite passe par le point $(50\ ;\ 6{,}3)$, donc $k = 0{,}126\ \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ et $c_S = \dfrac{1{,}8}{0{,}126} = 14\ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

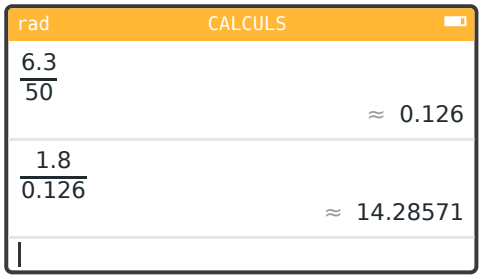
La solution commerciale est dix fois plus concentrée que S : $c = 10\,c_S$.

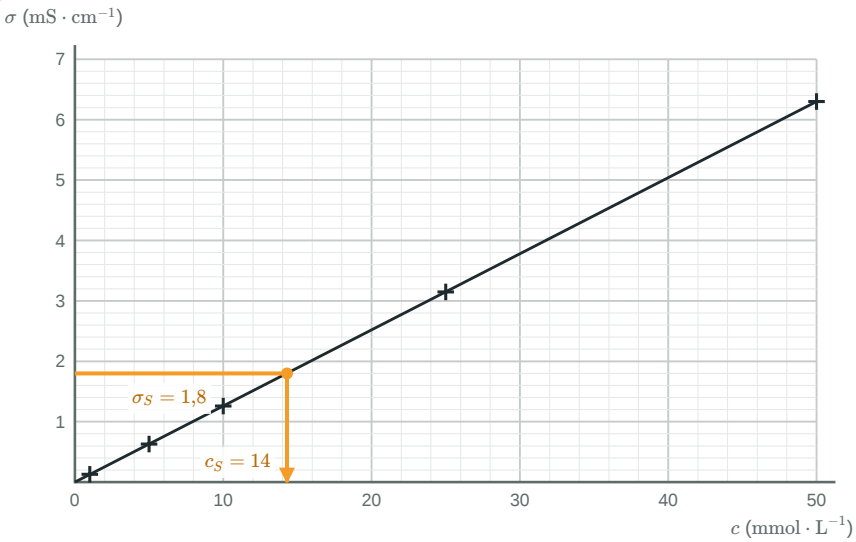
$$c_S = 1{,}4 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } c = 0{,}14\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

PIÈGE
S'arrêter à c_S. La valeur lue sur le graphique est celle de la solution diluée : il faut multiplier par 10 pour revenir au produit commercial.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme σ_S : la lecture graphique ne permet pas mieux. La dilution au dixième ramène la solution dans le domaine de la gamme étalon (0 à 50 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).

À LA CALCULATRICE





2.2.1 · Figure 1 de l'annexe complétée : droite d'étalonnage et lecture de c_S

2.2.2 En déduire la concentration massique c_{m1} du chlorure de sodium dans la solution commerciale.

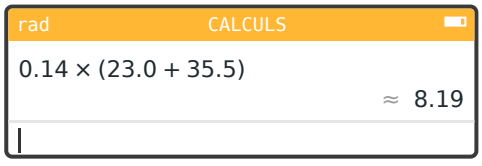
Données utiles $c = 0{,}14\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.2.1) ; $M(\text{Na}) = 23{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$M(\text{NaCl}) = 23{,}0 + 35{,}5 = 58{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c_{m1} = c \times M(\text{NaCl}) = 0{,}14 \times 58{,}5$$

$$c_{m1} = 8{,}2\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$$

À LA CALCULATRICE



2.3.1 Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation du deuxième mode opératoire.

Les ions argent du bécher réagissent avec les ions chlorure versés pour former le précipité blanc de chlorure d'argent. Les ions Na^+ et NO_3^- sont spectateurs.

$$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$$

COMPRENDRE
Le titrage par précipitation n'est plus au programme actuel de spécialité. Le suivi conductimétrique d'un titrage et son exploitation, eux, y figurent toujours.

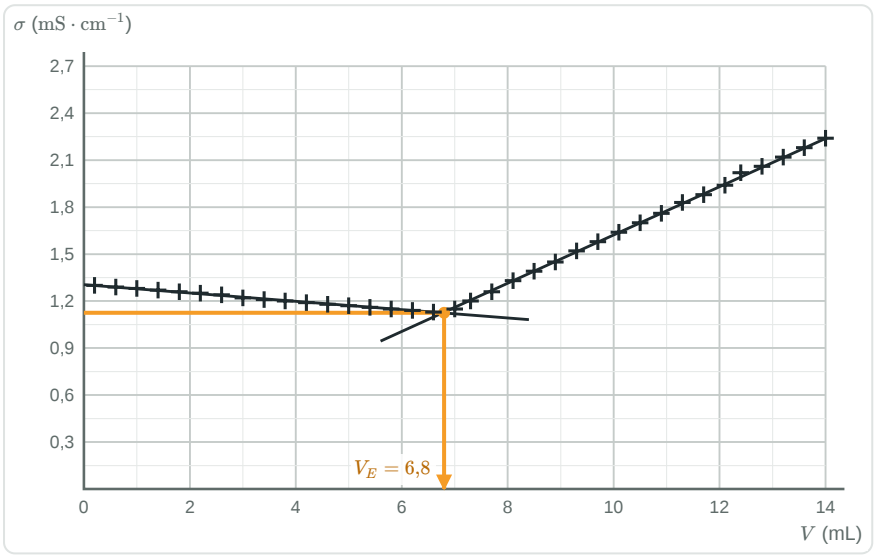
2.3.2 À l'aide de la figure 2, déterminer le volume à l'équivalence V_E en expliquant la démarche.

Les points de la figure 2 se répartissent sur deux portions de droite : l'une décroissante, l'autre croissante.

On trace la droite moyenne de chaque portion, en laissant de côté les points de la zone arrondie. L'équivalence correspond au changement de pente : V_E est l'abscisse du point d'intersection des deux droites.

$V_E = 6{,}8$ mL

PIÈGE
Prendre l'abscisse du point de mesure le plus bas. C'est l'intersection des deux droites prolongées qui donne V_E, pas un point expérimental.



2.3.2 · Figure 2 de l'annexe complétée : les deux droites se coupent en V_E

2.3.3 Indiquer, sans justification, les espèces ioniques parmi NO_3^-, Na^+, Ag^+ et Cl^- présentes dans la solution pour $V < V_E$, puis pour $V > V_E$.

Pour $V < V_E$: Ag^+ (en excès), NO_3^- et Na^+.

Pour $V > V_E$: Cl^- (en excès), NO_3^- et Na^+.

Avant l'équivalence : NO_3^-, Na^+, Ag^+ ; après l'équivalence : NO_3^-, Na^+, Cl^-.

PIÈGE
Oublier Na^+ avant l'équivalence. Cet ion spectateur est apporté avec chaque millilitre versé et il s'accumule dès le début.

2.3.4 À partir des expressions de σ avant et après l'équivalence et des conductivités molaires ioniques, justifier la décroissance de σ avant l'équivalence et son augmentation après.

Données utiles en $\mathrm{S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}}$: $\lambda(\mathrm{Ag^+}) = 6{,}19 \times 10^{-3}$; $\lambda(\mathrm{NO_3^-}) = 7{,}14 \times 10^{-3}$; $\lambda(\mathrm{Na^+}) = 5{,}01 \times 10^{-3}$; $\lambda(\mathrm{Cl^-}) = 7{,}63 \times 10^{-3}$; volume du bécher supposé constant

Avant l'équivalence :

$$\sigma = \lambda(\mathrm{NO_3^-})\,[\mathrm{NO_3^-}] + \lambda(\mathrm{Ag^+})\,[\mathrm{Ag^+}] + \lambda(\mathrm{Na^+})\,[\mathrm{Na^+}]$$

Le volume étant constant, $[\mathrm{NO_3^-}]$ ne varie pas. Chaque ion $\mathrm{Cl^-}$ versé consomme un ion $\mathrm{Ag^+}$ et s'accompagne d'un ion $\mathrm{Na^+}$: dans le bécher, un ion $\mathrm{Ag^+}$ est remplacé par un ion $\mathrm{Na^+}$. Comme $\lambda(\mathrm{Na^+}) < \lambda(\mathrm{Ag^+})$, la conductivité diminue.

Après l'équivalence :

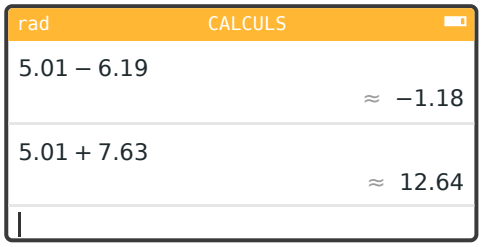
$$\sigma = \lambda(\mathrm{NO_3^-})\,[\mathrm{NO_3^-}] + \lambda(\mathrm{Na^+})\,[\mathrm{Na^+}] + \lambda(\mathrm{Cl^-})\,[\mathrm{Cl^-}]$$

Il n'y a plus d'ions $\mathrm{Ag^+}$: les ions $\mathrm{Na^+}$ et $\mathrm{Cl^-}$ versés s'accumulent sans réagir. $[\mathrm{Na^+}]$ et $[\mathrm{Cl^-}]$ augmentent, $[\mathrm{NO_3^-}]$ reste constante, donc la conductivité augmente.

Avant V_E : $\mathrm{Ag^+}$ remplacé par $\mathrm{Na^+}$, moins conducteur, σ décroît.
Après V_E : $\mathrm{Na^+}$ et $\mathrm{Cl^-}$ s'ajoutent, σ croît.

COMPRENDRE
Les pentes se comparent : avant, elle est proportionnelle à $\lambda(\mathrm{Na^+}) - \lambda(\mathrm{Ag^+}) = -1{,}18 \times 10^{-3}$; après, à $\lambda(\mathrm{Na^+}) + \lambda(\mathrm{Cl^-}) = 12{,}64 \times 10^{-3}$. D'où une faible descente suivie d'une montée nette.

À LA CALCULATRICE



2.3.5 Déterminer la concentration molaire c_0 des ions chlorure dans la solution commerciale en expliquant l'exploitation des résultats, puis en déduire la concentration massique c_{m2} du chlorure de sodium.

Données utiles $c_1 = 1{,}0 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_1 = 10{,}0\ \mathrm{mL}$; $V_E = 6{,}8\ \mathrm{mL}$ (2.3.2) ; $M(\mathrm{NaCl}) = 58{,}5\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ (2.2.2)

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction $\mathrm{Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl}$:

$$n(\mathrm{Cl^-})_{\text{versé}} = n(\mathrm{Ag^+})_{\text{initial}} \quad \text{soit} \quad c_0\,V_E = c_1\,V_1$$

$$c_0 = \frac{c_1\,V_1}{V_E} = \frac{1{,}0 \times 10^{-1} \times 10{,}0}{6{,}8} = 0{,}15\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

Chaque mole de NaCl dissous apporte une mole de $\mathrm{Cl^-}$, donc la concentration en chlorure de sodium vaut aussi c_0 :

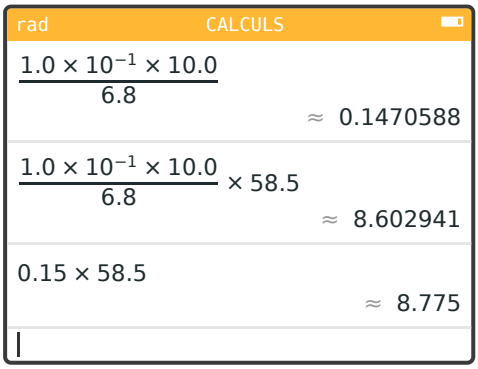
$$c_{m2} = c_0 \times M(\mathrm{NaCl}) = 0{,}147 \times 58{,}5$$

$c_0 = 0{,}15\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $c_{m2} = 8{,}6\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$

PIÈGE
Compter les 90 mL d'eau distillée dans le calcul. L'eau ne change pas la quantité d'ions $\mathrm{Ag^+}$: seuls c_1 et V_1 interviennent.

MÉTHODE
Garder la valeur non arrondie $0{,}147$ pour le calcul suivant. Avec $0{,}15$ on obtiendrait $8{,}8\ \mathrm{g \cdot L^{-1}}$: l'arrondi se fait une seule fois, à la fin.

À LA CALCULATRICE



2.3.6 Le contrôle de qualité est satisfaisant si l'écart relatif entre la mesure et l'indication du fabricant est inférieur à 10 %. Les deux résultats obtenus pour c_m respectent-ils ce critère ?

Données utiles notice : $0{,}85$ g de chlorure de sodium pour 100 mL de solution ; $c_{m1} = 8{,}2\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.2.2) ; $c_{m2} = 8{,}6\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.3.5)

Indication du fabricant : $c_m = \dfrac{m}{V} = \dfrac{0{,}85}{0{,}100} = 8{,}5\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

Écart relatif pour l'étalonnage : $\dfrac{|c_{m1} - c_m|}{c_m} = \dfrac{|8{,}2 - 8{,}5|}{8{,}5} = 3{,}5\ \%$

Écart relatif pour le titrage : $\dfrac{|c_{m2} - c_m|}{c_m} = \dfrac{|8{,}6 - 8{,}5|}{8{,}5} = 1{,}2\ \%$

Écarts de $3{,}5\ \%$ et $1{,}2\ \%$, tous deux inférieurs à $10\ \%$: les deux résultats satisfont au critère de qualité.

PIÈGE

Diviser par la valeur mesurée. L'écart relatif se rapporte à la valeur de référence, ici celle du fabricant, et 100 mL se convertissent en $0{,}100$ L.

À LA CALCULATRICE

