La chimie au service de la dermatologie

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

1.1 Quel est le nom, en nomenclature officielle, de l'acide monochloroacétique ?

Données utiles formule semi-développée $\mathrm{ClCH_2-CO_2H}$

La chaîne carbonée compte deux atomes de carbone (éthane), elle porte le groupe carboxyle (acide …oïque) et un atome de chlore (chloro).

L'acide monochloroacétique est l'**acide chloroéthanoïque** (ou acide 2-chloroéthanoïque).

COMPRENDRE
L'acide acétique est le nom courant de l'acide éthanoïque. Le carbone du groupe carboxyle porte le numéro 1 : le chlore est donc sur le carbone 2, seule position possible.

1.2 Donner la définition d'un acide selon Brönsted.

Un acide selon Brönsted est une espèce chimique capable de **céder un ion hydrogène** $\mathrm{H^+}$ (un proton).

PIÈGE
Écrire « libère des ions $\mathrm{H_3O^+}$ » : c'est une conséquence dans l'eau, pas la définition. La définition porte sur le transfert de $\mathrm{H^+}$ vers une base.

1.3 Compléter, sur l'annexe, le tableau d'évolution de la réaction (1) entre l'acide AH et l'eau.

Données utiles $n(\mathrm{AH}) = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol ; $V = 100{,}0$ mL d'eau

État initial : $n(\mathrm{AH}) = 5{,}0 \times 10^{-3}$ mol ; eau en excès ; $n(\mathrm{A^-}) = 0$; $n(\mathrm{H_3O^+}) = 0$.

État d'équilibre : $n(\mathrm{AH}) = 5{,}0 \times 10^{-3} - x_{\text{éq}}$; eau en excès ; $n(\mathrm{A^-}) = x_{\text{éq}}$; $n(\mathrm{H_3O^+}) = x_{\text{éq}}$.

À l'équilibre : $n(\mathrm{A^-}) = n(\mathrm{H_3O^+}) = x_{\text{éq}}$ et $n(\mathrm{AH}) = 5{,}0 \times 10^{-3} - x_{\text{éq}}$ (en mol).

MÉTHODE
Tous les nombres stœchiométriques valent 1 : chaque réactif perd x, chaque produit gagne x. Les quantités initiales d'ions sont nulles car on néglige l'autoprotolyse de l'eau.

Équation chimique		AH (aq)	+ H_2O (ℓ)	=	A^- (aq)	+ H_3O^+
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
État initial	x = 0	$5{,}0 \times 10^{-3}$	excès		0	0
État d'équilibre	$x_{éq}$	$5{,}0 \times 10^{-3} - x_{éq}$	excès		$x_{éq}$	$x_{éq}$

1.3 · Annexe complétée : tableau d'évolution (en orange, ce que l'élève écrit)

1.4 Exprimer l'avancement à l'équilibre $x_{\text{éq}}$ en fonction de σ, $\lambda(\mathrm{H_3O^+})$, $\lambda(\mathrm{A^-})$ et V, en négligeant les ions hydroxyde.

Données utiles $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$; tableau d'évolution (1.3)

Les seuls ions à prendre en compte sont $\mathrm{H_3O^+}$ et $\mathrm{A^-}$:

$$\sigma = \lambda(\mathrm{H_3O^+})\,[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} + \lambda(\mathrm{A^-})\,[\mathrm{A^-}]_{\text{éq}}$$

D'après le tableau : $[\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}} = [\mathrm{A^-}]_{\text{éq}} = \dfrac{x_{\text{éq}}}{V}$, donc $\sigma = \left(\lambda(\mathrm{H_3O^+}) + \lambda(\mathrm{A^-})\right)\dfrac{x_{\text{éq}}}{V}$.

$$x_{\text{éq}} = \frac{\sigma\, V}{\lambda(\mathrm{H_3O^+}) + \lambda(\mathrm{A^-})}$$

PIÈGE
La molécule AH n'est pas chargée : elle ne conduit pas le courant et n'apparaît pas dans la somme, même si elle est l'espèce majoritaire.

1.5 Déterminer la valeur numérique de $x_{éq}$.

Données utiles $\sigma = 0{,}300\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$; $\lambda(H_3O^+) = 35{,}0\times10^{-3}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $\lambda(A^-) = 4{,}0\times10^{-3}\ \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$; $V = 100{,}0\ \text{mL}$

Le volume doit être en mètres cubes : $V = 100{,}0\ \text{mL} = 100{,}0\times10^{-6}\ \text{m}^3$.

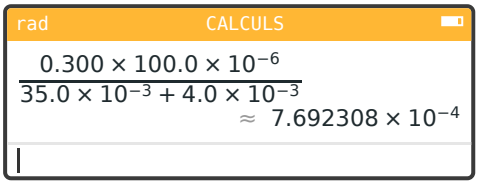
$$x_{éq} = \frac{0{,}300\times100{,}0\times10^{-6}}{35{,}0\times10^{-3}+4{,}0\times10^{-3}}$$

$x_{éq} = 7{,}69\times10^{-4}\ \text{mol}$

PIÈGE
Laisser V en litres : avec λ en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ et σ en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, les concentrations sont en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$. L'erreur donne un résultat mille fois trop grand.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs : la somme $39{,}0\times10^{-3}$ est connue au dixième, comme σ elle a trois chiffres.

À LA CALCULATRICE



1.6 Calculer le taux d'avancement final τ de la réaction (1). La transformation est-elle totale ?

Données utiles $x_{éq} = 7{,}69\times10^{-4}$ mol (1.5) ; $n(AH) = 5{,}0\times10^{-3}$ mol

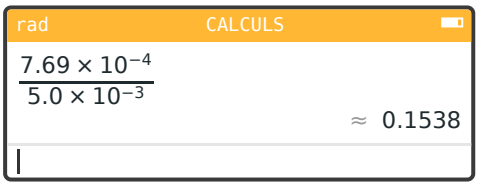
L'eau est en excès : AH est le réactif limitant. Si la transformation était totale, $n(AH) - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 5{,}0\times10^{-3}$ mol.

$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{7{,}69\times10^{-4}}{5{,}0\times10^{-3}} = 0{,}15$$

$\tau = 0{,}15$, soit 15 % : $\tau < 1$, la transformation n'est **pas totale** (elle est limitée).

COMPRENDRE
Seulement 15 % des molécules d'acide ont réagi avec l'eau : l'acide chloroéthanoïque est un acide faible. L'état final est un équilibre où AH, A^- et H_3O^+ coexistent.

À LA CALCULATRICE



2.1 Choisir, en justifiant de manière quantitative, le lot de verrerie (A, B, C ou D) qui permet de réaliser au mieux la dilution au centième.

Données utiles $c_1 = \frac{c_0}{100}$; lot A : pipette 10,0 mL et fiole 100,0 mL ; lot B : pipette 10,0 mL et fiole 1,000 L ; lot C : pipette 5,0 mL et fiole 50,0 mL ; lot D : éprouvette 50 mL et fiole 1,000 L

Lors d'une dilution, la quantité de soluté se conserve : $c_0\,V_0 = c_1\,V_1$, avec V_0 le volume prélevé et V_1 le volume de la fiole. Donc

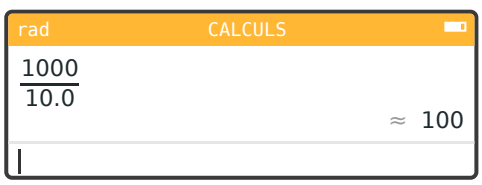
$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{c_0}{c_1} = 100$$

Rapport $\frac{V_1}{V_0}$ de chaque lot : A : $\frac{100{,}0}{10{,}0} = 10$; B : $\frac{1000}{10{,}0} = 100$; C : $\frac{50{,}0}{5{,}0} = 10$; D : $\frac{1000}{50} = 20$, avec une éprouvette peu précise.

Il faut le **lot B** : 10,0 mL prélevés à la pipette jaugée, complétés à 1,000 L dans la fiole jaugée.

MÉTHODE
Dilution précise : pipette jaugée pour prélever, fiole jaugée pour compléter. Le facteur de dilution est le rapport volume de la fiole sur volume de la pipette.

À LA CALCULATRICE



2.2.1 Écrire l'équation de la réaction support du titrage de l'acide AH par la solution d'hydroxyde de sodium.

L'acide AH cède un ion H^+ à la base HO^- ; les ions Na^+ sont spectateurs.

$$AH\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow A^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

COMPRENDRE
Avec la formule de l'acide : $ClCH_2-CO_2H + HO^- \longrightarrow ClCH_2-CO_2^- + H_2O$. Une réaction de titrage doit être totale et rapide, d'où la flèche simple.

2.2.2 Définir l'équivalence du titrage.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques** de la réaction de titrage : $n(HO^-)_{\text{versé}} = n(AH)_{\text{initial}}$.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, HO^- est le réactif limitant ; après, c'est AH. À l'équivalence, les deux sont entièrement consommés : l'indicateur coloré change alors de teinte.

2.2.3 En déduire la concentration c_1 de la solution diluée, puis la concentration c_0 en acide monochloroacétique dans le médicament.

Données utiles $V_1 = 20{,}0$ mL ; $c_B = 0{,}10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_{BE} = 10{,}6$ mL ; dilution au centième

À l'équivalence : $c_1\,V_1 = c_B\,V_{BE}$, donc

$$c_1 = \frac{c_B\,V_{BE}}{V_1} = \frac{0{,}10 \times 10{,}6}{20{,}0} = 5{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

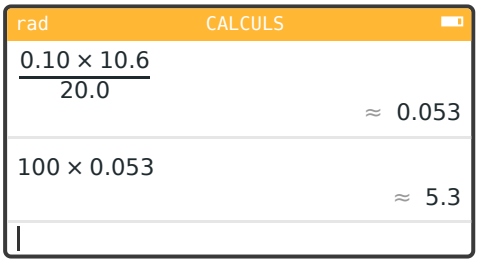
La solution S_1 est 100 fois moins concentrée que le médicament : $c_0 = 100\,c_1$.

$c_1 = 5{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c_0 = 5{,}3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

PIÈGE
Oublier de revenir à la solution de départ : le titrage donne c_1, pas c_0. Les deux volumes peuvent rester en millilitres puisqu'ils figurent dans un rapport.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c_B, la donnée la moins précise.

À LA CALCULATRICE



3.1 Compléter l'équation (2) de la réaction entre l'acide monochloroacétique et l'éthanol avec les formules semi-développées de B et C. Comment appelle-t-on cette transformation ?

Le groupe carboxyle de l'acide réagit avec le groupe hydroxyle de l'alcool : il se forme un ester et de l'eau.

$$ClCH_2-CO_2H + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons ClCH_2-CO-O-CH_2-CH_3 + H_2O$$

B est l'ester $ClCH_2-CO-O-CH_2-CH_3$, C est l'eau H_2O : cette transformation est une **estérification**.

COMPRENDRE
Dans le groupe ester $-CO-O^-$, le carbone est lié par une double liaison à un oxygène et par une liaison simple à l'autre. L'ester formé est le chloroéthanoate d'éthyle.

3.2 Quelles sont les caractéristiques de cette transformation chimique ?

L'estérification est une transformation **lente** et **limitée** (non totale) ; elle est aussi athermique.

COMPRENDRE
Elle est limitée parce que la réaction inverse, l'hydrolyse de l'ester, a lieu en même temps : on aboutit à un équilibre. Dans le médicament, l'eau présente défavorise la formation de l'ester.