De la chimie... de la chimie, vous dis-je !

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

1.1 Choisir l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau (aucune justification demandée).

Réponse 1.1.2 : $\mathrm{H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-}$

COMPRENDRE
Dans l'autoprotolyse, une molécule d'eau cède un ion $\mathrm{H^+}$ à une autre. La proposition 1.1.1 est la réaction inverse ; la 1.1.3 est une demi-équation électronique (présence d'électrons).

1.2 Donner le nom de la constante d'équilibre associée à l'autoprotolyse de l'eau (aucune justification demandée).

Réponse 1.2.3 : c'est le produit ionique de l'eau, $K_e = [\mathrm{H_3O^+}]_{éq} \times [\mathrm{HO^-}]_{éq}$.

1.3 Cette constante d'équilibre peut aussi s'interpréter comme la constante d'acidité d'un couple : lequel ?

La constante d'acidité d'un couple acide/base est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide du couple avec l'eau.

Pour le couple $\mathrm{H_2O \,/\, HO^-}$, l'acide est $\mathrm{H_2O}$:
$\mathrm{H_2O + H_2O = HO^- + H_3O^+}$.

C'est l'équation de l'autoprotolyse, donc $K_A = [\mathrm{HO^-}]_{éq} \times [\mathrm{H_3O^+}]_{éq} = K_e$.

Réponse 1.3.1 : K_e est la constante d'acidité du couple $\mathrm{H_2O \,/\, HO^-}$.

PIÈGE
$\mathrm{H_3O^+ \,/\, HO^-}$ n'est pas un couple acide/base : les deux espèces ne diffèrent pas d'un seul $\mathrm{H^+}$. Pour le couple $\mathrm{H_3O^+ \,/\, H_2O}$, on trouve $K_A = 1$.

2.1 Caractériser la vitesse volumique de réaction (valeur à $t = 0$ s ou unité).

La vitesse volumique de réaction est $v = \dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, avec V le volume (constant) du mélange.

$\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x(t)$. Sur les courbes 1 et 2, cette pente est la plus forte à l'origine, puis elle diminue jusqu'à s'annuler.

Réponse 2.1.2 : la vitesse volumique est maximale à $t = 0$ s.

PIÈGE
Confondre $x(0) = 0$ et $v(0) = 0$. L'unité proposée en 2.1.3 est fausse : en divisant par le volume, on obtient des $\mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}}$.

COMPRENDRE
Les concentrations des réactifs sont un facteur cinétique : elles sont maximales au départ, donc la vitesse aussi.

2.2 Dire si la courbe 3 peut être obtenue, et dans quelles conditions.

Données utiles 0,6 mol d'acide carboxylique et 0,6 mol d'alcool ; courbe 3 : $x_{final} = 0{,}6$ mol

L'acide et l'alcool réagissent mole à mole : $x_{max} = 0{,}6$ mol.

La courbe 3 atteint $x_{final} = 0{,}6\ \mathrm{mol} = x_{max}$: elle décrit une transformation totale.

Or l'estérification est limitée par la réaction inverse (hydrolyse de l'ester) : avec ce mélange, $x_{final} < x_{max}$, comme le montrent les courbes 1 et 2 (palier vers 0,4 mol).

Une température plus élevée ou un catalyseur font atteindre l'état final plus vite, sans déplacer le palier.

Réponse 2.2.3 : la courbe 3 est impossible à obtenir ici.

COMPRENDRE
Température et catalyseur sont des facteurs cinétiques. Les courbes 1 et 2 l'illustrent : même palier, atteint plus ou moins vite.

MÉTHODE
Pour dépasser le palier, il faudrait intervenir sur le système : mettre un réactif en excès ou éliminer l'eau ou l'ester au fur et à mesure. L'énoncé l'exclut (« sans intervenir »).

2.3 Nommer l'ester de formule $\mathrm{HCOO{-}(CH_2)_2{-}CH_3}$ (aucune justification demandée).

Réponse 2.3.3 : le méthanoate de propyle.

MÉTHODE
Le nom d'un ester a deux parties. La chaîne qui contient le carbone du groupe $\mathrm{C{=}O}$ donne le terme en « -oate » (ici 1 carbone : méthanoate) ; la chaîne liée à l'oxygène donne le groupe alkyle (3 carbones : propyle).

3.1 Déterminer le taux d'avancement final de la transformation d'équation $2\,\mathrm{A} + \mathrm{B} = 2\,\mathrm{C} + 3\,\mathrm{D}$.

Données utiles état initial : $n_i(\mathrm{A}) = 0{,}40$ mol, $n_i(\mathrm{B}) = 0{,}30$ mol ; état final : $n_f(\mathrm{C}) = 0{,}10$ mol

Avancement maximal : si A est limitant, $0{,}40 - 2\,x_{max} = 0$ donne $x_{max} = 0{,}20$ mol ; si B est limitant, $0{,}30 - x_{max} = 0$ donne $x_{max} = 0{,}30$ mol.

On retient la plus petite valeur : A est le réactif limitant et $x_{max} = 0{,}20$ mol.

Avancement final : $n_f(\mathrm{C}) = 2\,x_{final} = 0{,}10$ mol, donc $x_{final} = 0{,}050$ mol.

$$\tau = \frac{x_{final}}{x_{max}} = \frac{0{,}050}{0{,}20} = 0{,}25$$

Réponse 3.1.1 : $\tau = 0{,}25$

PIÈGE
Oublier les nombres stœchiométriques : avec $x_{max} = 0{,}40$ mol ou $x_{final} = 0{,}10$ mol, on tombe sur une autre proposition ou sur une valeur absente.

COMPRENDRE
Vérification avec les autres colonnes : $0{,}40 - 2 \times 0{,}050 = 0{,}30$; $0{,}30 - 0{,}050 = 0{,}25$; $3 \times 0{,}050 = 0{,}15$. Le résultat garde deux chiffres significatifs, comme les données.

3.2 De quoi dépend la valeur de la constante d'équilibre K (aucune justification demandée) ?

Réponse 3.2.3 : K ne dépend que de la température.

COMPRENDRE
C'est le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$ qui dépend de la composition initiale. La valeur atteinte à l'équilibre, $Q_{r,éq} = K$, est la même quel que soit le mélange de départ.

3.3 De quoi dépend le taux d'avancement final de la transformation (aucune justification demandée) ?

Réponse 3.3.1 : τ dépend de K et aussi de la composition initiale du système.

COMPRENDRE
Exemple : pour un acide faible dans l'eau, K_A est fixée, mais plus la solution est diluée, plus τ est grand.

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

La transformation de AH avec l'eau est quasi totale : $\mathrm{AH + H_2O \longrightarrow A^- + H_3O^+}$. La solution ne contient donc pratiquement plus de molécules AH, mais des ions $\mathrm{H_3O^+}$ et $\mathrm{A^-}$.

L'espèce titrée est l'acide $\mathrm{H_3O^+}$; l'espèce titrante est la base $\mathrm{HO^-}$ (l'ion $\mathrm{Na^+}$ est spectateur).

Réponse 4.1.2 : $\mathrm{H_3O^+ + HO^- = 2\,H_2O}$

PIÈGE
Choisir 4.1.1 par habitude : cette équation convient pour un acide faible, encore présent sous la forme AH dans la solution. La proposition 4.1.3 ne fait même pas intervenir $\mathrm{HO^-}$.

4.2 Choisir le ou les indicateurs colorés qui conviennent pour un suivi colorimétrique de ce titrage.

Données utiles zones de virage : bleu de bromophénol 3,0 − 4,6 ; bleu de bromothymol 6,0 − 7,6 ; rouge de crésol 7,2 − 8,8

Par la méthode des tangentes parallèles, le point d'équivalence a pour coordonnées $V_E = 50$ mL et $pH_E = 7{,}0$.

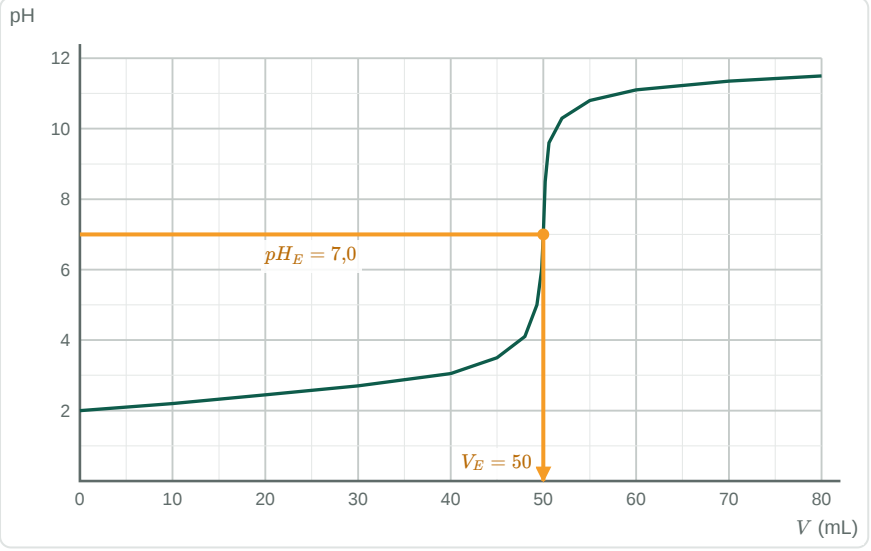
Un indicateur coloré convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

- bleu de bromophénol : 7,0 n'est pas entre 3,0 et 4,6 ;
- bleu de bromothymol : 7,0 est entre 6,0 et 7,6 ;
- rouge de crésol : 7,0 n'est pas entre 7,2 et 8,8.

Réponse 4.2.1 : seul le bleu de bromothymol convient.

COMPRENDRE
$pH_E = 7{,}0$ est cohérent avec 4.1 : à l'équivalence, il ne reste que de l'eau et des ions indifférents. Le bleu de bromophénol virerait bien trop tôt, entre 40 et 50 mL.

COMPRENDRE
Le virage du rouge de crésol se situe dans la partie verticale du saut : en pratique, l'erreur sur V_E serait très faible. Le critère attendu reste celui de la zone de virage contenant pH_E.



4.2 · Courbe du sujet : lecture du point d'équivalence

5.1 Dire ce que le montage (générateur de tension relié à deux lames de plomb plongeant dans une solution d'éthanoate de plomb) permet de réaliser.

Les deux lames sont identiques (plomb) et plongent dans la même solution : sans générateur, il n'y a aucune tension entre elles, donc aucun courant. Ce n'est pas une pile.

Ici, le générateur impose le sens du courant et apporte de l'énergie électrique : il force une transformation qui n'aurait pas lieu spontanément.

Réponse 5.1.2 : le montage réalise une électrolyse.

COMPRENDRE
Pile : transformation spontanée, le système chimique fournit l'énergie électrique. Électrolyse : transformation forcée, le système chimique reçoit l'énergie d'un générateur.

5.2 Choisir le schéma qui représente ce que l'on observe au bout de quelques minutes.

Hors du générateur, les électrons circulent de la borne $-$ vers la borne $+$.

Lame reliée à la borne $+$: elle cède des électrons au circuit, il s'y produit une oxydation (anode) : $\mathrm{Pb\,(s) = Pb^{2+}\,(aq) + 2\,e^-}$. Le plomb est consommé : la lame s'amincit.

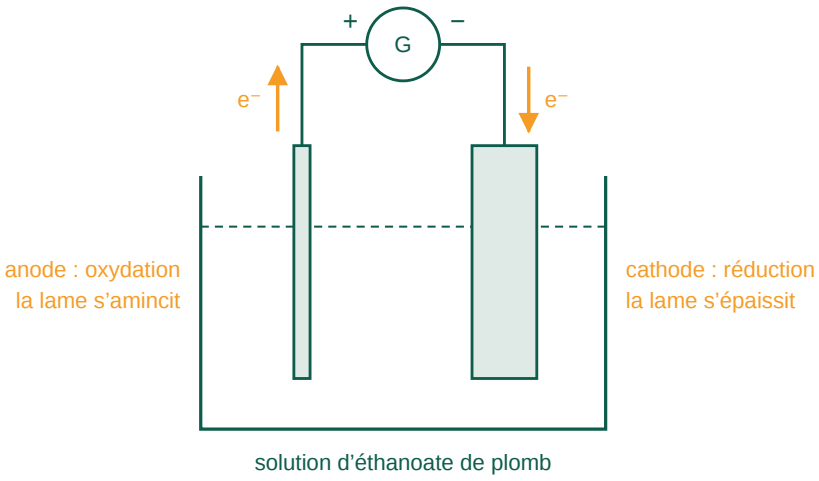
Lame reliée à la borne $-$: elle reçoit des électrons, il s'y produit une réduction (cathode) : $\mathrm{Pb^{2+}\,(aq) + 2\,e^- = Pb\,(s)}$. Du plomb se dépose : la lame s'épaissit.

Seul le couple $\mathrm{Pb^{2+}\ /\ Pb}$ intervient : il n'y a pas de dégagement gazeux.

Réponse 5.2.2 : la lame reliée à la borne $+$ s'amincit, celle reliée à la borne $-$ s'épaissit.

PIÈGE
Inverser les deux lames (schéma 5.2.1). Dans une électrolyse, l'anode est l'électrode reliée à la borne $+$ du générateur : l'oxydation y consomme le métal.

COMPRENDRE
Autant d'ions $\mathrm{Pb^{2+}}$ sont formés à l'anode que consommés à la cathode : la concentration de la solution ne change pas, le plomb est transporté d'une lame à l'autre.



5.2 · Électrolyse à anode soluble : sens des électrons et évolution des lames

6.1 Prévoir l'évolution de la pile plomb/fer (lame de plomb dans S1, lame de fer dans S2) après 30 minutes de fonctionnement.

Données utiles $[\mathrm{Pb^{2+}}]_i = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $[\mathrm{Fe^{2+}}]_i = 4{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $K = 3{,}0 \times 10^{10}$ pour $\mathrm{Pb^{2+}\,(aq) + Fe\,(s) = Pb\,(s) + Fe^{2+}\,(aq)}$

Quotient de réaction initial (les solides n'y figurent pas) :

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{Fe^{2+}}]_i}{[\mathrm{Pb^{2+}}]_i} = \frac{4{,}0 \times 10^{-2}}{1{,}0 \times 10^{-3}} = 40$$

$Q_{r,i} < K$: le système évolue spontanément dans le sens direct de l'équation. Le fer métallique est consommé : $\mathrm{Fe\,(s) = Fe^{2+}\,(aq) + 2\,e^-}$.

Réponse 6.1.2 : la masse de la lame de fer a diminué.

COMPRENDRE
La proposition 6.1.3 est fausse : R fixe l'intensité du courant, donc la charge $Q = I \times \Delta t$ échangée en 30 minutes et les quantités de matière transformées.

COMPRENDRE
La lame de fer, où a lieu l'oxydation, est le pôle négatif de la pile. Sur la lame de plomb, les ions $\mathrm{Pb^{2+}}$ sont réduits : sa masse augmente.

6.2 Prévoir ce qui se passe quand on plonge une lame de plomb dans un mélange de 20 mL de S1 et de 20 mL de S2.

Données utiles $V_1 = V_2 = 20$ mL ; concentrations de S1 et S2 ; $K = 3{,}0 \times 10^{10}$

Les volumes mélangés sont égaux : chaque concentration est divisée par deux.

$[Pb^{2+}]_i = 5{,}0 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$ et $[Fe^{2+}]_i = 2{,}0 \times 10^{-2}\ mol \cdot L^{-1}$.

$$Q_{r,i} = \frac{[Fe^{2+}]_i}{[Pb^{2+}]_i} = \frac{2{,}0 \times 10^{-2}}{5{,}0 \times 10^{-4}} = 40$$

$Q_{r,i} < K$: la seule évolution spontanée possible est le sens direct, $Pb^{2+} + Fe \longrightarrow Pb + Fe^{2+}$. Elle consomme du fer métallique, or le bécher n'en contient pas : elle ne peut pas se produire.

Le sens inverse (dépôt de fer sur le plomb) n'est pas spontané.

Réponse 6.2.1 : le système n'évoluera pas.

PIÈGE
Conclure « $Q_{r,i} < K$, donc sens direct, donc la masse de plomb augmente » (6.2.3). Le critère donne un sens possible ; encore faut-il que tous les réactifs de ce sens soient présents.

COMPRENDRE
Avec $K = 3{,}0 \times 10^{10}$, le fer réduit presque totalement les ions Pb^{2+}. Le plomb métallique, lui, est sans action sur les ions Fe^{2+}.