Chimie à usage domestique

Bac S 2008 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1.1 Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation chimique qui se produit lors du titrage.

Les ions hydroxyde de la solution S (base du couple H_2O/HO^-) réagissent avec les ions oxonium versés (acide du couple H_3O^+/H_2O).

$$H_3O^+(aq) + HO^-(aq) \longrightarrow 2\,H_2O(l)$$

COMPRENDRE
Les ions Na^+ et Cl^- sont spectateurs : ils ne figurent pas dans l'équation.

1.1.2 Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K_1 associée à cette réaction, puis calculer sa valeur.

Données utiles $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$ à 25 °C

L'eau est le solvant : elle n'apparaît pas dans l'expression.

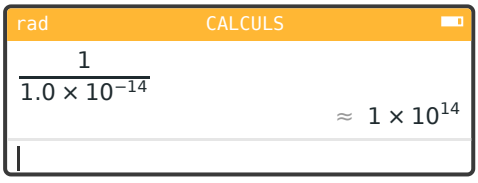
$$K_1 = \frac{1}{[H_3O^+]_{éq} \times [HO^-]_{éq}} = \frac{1}{K_e}$$

$$K_1 = \frac{1}{1{,}0 \times 10^{-14}}$$

$$K_1 = 1{,}0 \times 10^{14}$$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme K_e. La valeur est très supérieure à 10^4 : la transformation est quasi totale, condition nécessaire pour qu'une réaction serve de support à un titrage.

À LA CALCULATRICE



1.1.3 Définir l'équivalence, établir l'expression de la concentration c de la solution diluée S, puis calculer c.

Données utiles $V = 50{,}0$ mL ; $c_a = 0{,}20$ mol · L^{-1} ; $V_E = 15{,}0$ mL

À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation du titrage : ils sont tous deux entièrement consommés.

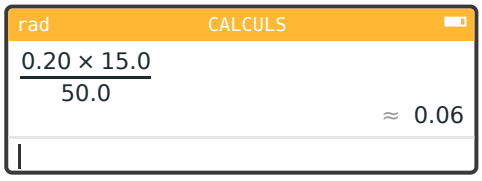
Les nombres stœchiométriques valent 1 : $n(HO^-)_{\text{initial}} = n(H_3O^+)_{\text{versé}}$, soit $c\,V = c_a\,V_E$.

$$c = \frac{c_a\,V_E}{V} = \frac{0{,}20 \times 15{,}0}{50{,}0}$$

$$c = 6{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

PIÈGE
Diviser par le volume total $V + V_E$: la quantité d'ions hydroxyde titrée est celle des $50{,}0$ mL prélevés. Les volumes peuvent rester en mL car seul leur rapport intervient.

À LA CALCULATRICE



1.1.4 Comment repère-t-on expérimentalement le passage à l'équivalence ?

Données utiles B.B.T. : jaune en milieu acide, bleu en milieu basique, vert pour $6 \leq \text{pH} \leq 7{,}6$

La solution S est basique : le B.B.T. lui donne au départ une teinte bleue. À l'équivalence, le pH chute brutalement et traverse la zone de virage de l'indicateur.

L'équivalence est repérée par le changement de couleur de la solution, qui passe du **bleu au vert** (puis au jaune dès la goutte suivante).

MÉTHODE
Verser l'acide goutte à goutte à l'approche du virage, en agitant, et relever le volume à la première goutte qui fait disparaître la teinte bleue de façon persistante.

1.1.5 À partir des indications de l'étiquette et des données, calculer la concentration c_c de la solution commerciale S_c. Comparer avec le résultat du dosage.

Données utiles 20 % en masse d'hydroxyde de sodium ; $M = 40{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\rho = 1{,}20\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; dilution au centième ; c (1.1.3)

Un volume V_c de solution commerciale a pour masse $\rho\, V_c$ et contient une masse $m = 0{,}20\, \rho\, V_c$ d'hydroxyde de sodium, soit $n = \dfrac{m}{M}$.

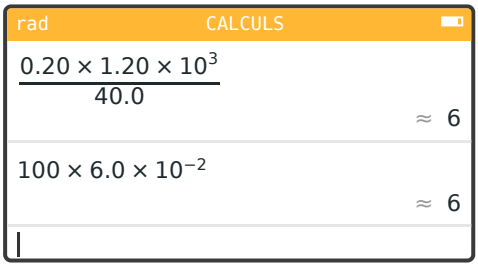
$$c_c = \frac{n}{V_c} = \frac{0{,}20\,\rho}{M} = \frac{0{,}20 \times 1{,}20 \times 10^3}{40{,}0} = 6{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D'après le dosage, la solution S étant 100 fois moins concentrée que S_c : $c_c = 100\, c = 100 \times 6{,}0 \times 10^{-2} = 6{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$c_c = 6{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: le dosage confirme l'indication de l'étiquette.

PIÈGE
Laisser ρ en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$: on obtiendrait une concentration en $\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$, mille fois trop petite. Il faut écrire $\rho = 1{,}20 \times 10^3\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

À LA CALCULATRICE



1.2.1 Écrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac NH_3 et les ions oxonium H_3O^+ apportés par l'acide chlorhydrique.

L'ammoniac, base du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, capte l'ion H^+ cédé par l'ion oxonium.

$$\text{NH}_3\,(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+\,(\text{aq}) \longrightarrow \text{NH}_4^+\,(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$$

1.2.2 Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K_2 associée à l'équation précédente, puis calculer sa valeur.

Données utiles $K_A = 6{,}3 \times 10^{-10}$

$$K_2 = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

Or $K_A = \dfrac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}$, donc $K_2 = \dfrac{1}{K_A} = \dfrac{1}{6{,}3 \times 10^{-10}}$.

$K_2 = 1{,}6 \times 10^9$

COMPRENDRE
La réaction écrite est l'inverse de celle qui définit K_A : sa constante est l'inverse de K_A. Elle est quasi totale elle aussi, mais K_2 est 10^5 fois plus petite que K_1.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{1}{6.3 \times 10^{-10}} \approx 1.587302 \times 10^{9}$$

1.2.3 Tracer le diagramme de prédominance du couple $NH_4^+(aq)/NH_3(aq)$.

Données utiles $pK_A = 9{,}2$

Pour $pH < pK_A$, la forme acide NH_4^+ prédomine ; pour $pH > pK_A$, c'est la forme basique NH_3. À $pH = pK_A$, les deux concentrations sont égales.

Frontière à $pH = 9{,}2$: NH_4^+ prédomine en dessous, NH_3 au-dessus.

MÉTHODE
Sur un axe de pH, l'acide du couple se place toujours du côté des pH faibles et la base du côté des pH élevés ; la frontière est le pK_A.



1.2.3 · Diagramme de prédominance du couple ion ammonium / ammoniac

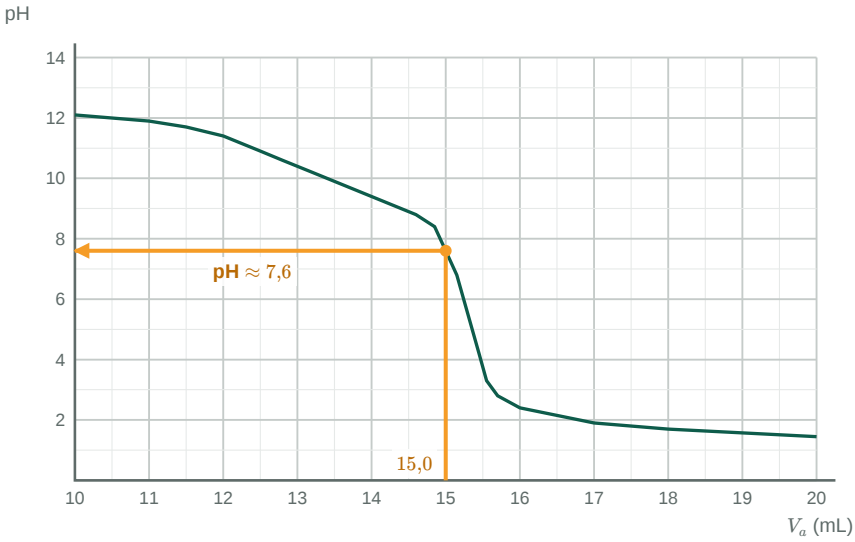
1.3.1 Justifier, à l'aide de la figure 1, que l'indicateur coloré de l'expérience précédente a changé de couleur pour un volume $V_a = 15{,}0$ mL.

Données utiles zone de virage du B.B.T. : $6 \leq pH \leq 7{,}6$

Pour $V_a = 15{,}0$ mL, la courbe $pH = f(V_a)$ est dans sa partie presque verticale et on lit $pH \approx 7{,}6$: c'est la limite supérieure de la zone de virage du B.B.T.

À $V_a = 15{,}0$ mL, le pH entre dans la zone de virage ($pH \approx 7{,}6$) : la solution passe du bleu au vert.

COMPRENDRE
La courbe est si raide à cet endroit que la lecture du pH est peu précise ; ce qui compte est que le pH traverse tout l'intervalle 6 - 7,6 en quelques gouttes autour de 15 mL.



1.3.1 · Figure 1 (agrandie entre 10 et 20 mL) : lecture du pH pour $V_a = 15{,}0$ mL

1.3.2 Quelle est la valeur du pH au premier point d'équivalence E_1 ? En déduire, à l'aide du diagramme de la question 1.2.3, que l'ammoniac est toujours présent dans le mélange à la première équivalence.

Données utiles $\mathrm{p}K_A = 9{,}2$

On lit l'ordonnée du point E_1 sur la courbe $\mathrm{pH} = f(V_a)$: $\mathrm{pH}_{E1} \approx 10{,}6$.

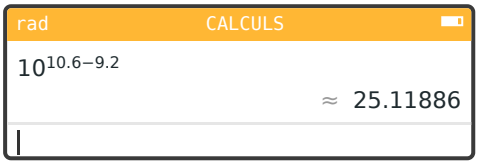
$\mathrm{pH}_{E1} > \mathrm{p}K_A$: le mélange se trouve dans le domaine de prédominance de $\mathrm{NH_3}$.

$\mathrm{pH}_{E1} \approx 10{,}6 > 9{,}2$: l'ammoniac prédomine sur l'ion ammonium, il est donc toujours présent en E_1.

COMPRENDRE

Plus précisément, $\dfrac{[\mathrm{NH_3}]}{[\mathrm{NH_4^+}]} = 10^{\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_A} \approx 25$: seule une petite fraction de l'ammoniac (environ 4 %) a déjà réagi en E_1.

À LA CALCULATRICE



1.3.3 Déterminer graphiquement le volume équivalent V_{E1} et en déduire la concentration en ions hydroxyde dans la solution diluée.

Données utiles $c_a = 0{,}20\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V = 50{,}0\ \mathrm{mL}$

V_{E1} est l'abscisse du premier extremum de la courbe dérivée $\dfrac{\mathrm{dpH}}{\mathrm{d}V_a} = g(V_a)$: $V_{E1} = 12{,}8$ mL.

À la première équivalence, seuls les ions hydroxyde ont réagi : $n(\mathrm{HO^-})_{\text{initial}} = n(\mathrm{H_3O^+})_{\text{versé}}$, soit $[\mathrm{HO^-}]\,V = c_a\,V_{E1}$.

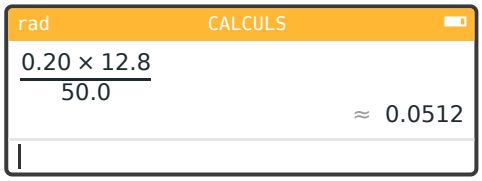
$$[\mathrm{HO^-}] = \frac{c_a\,V_{E1}}{V} = \frac{0{,}20 \times 12{,}8}{50{,}0}$$

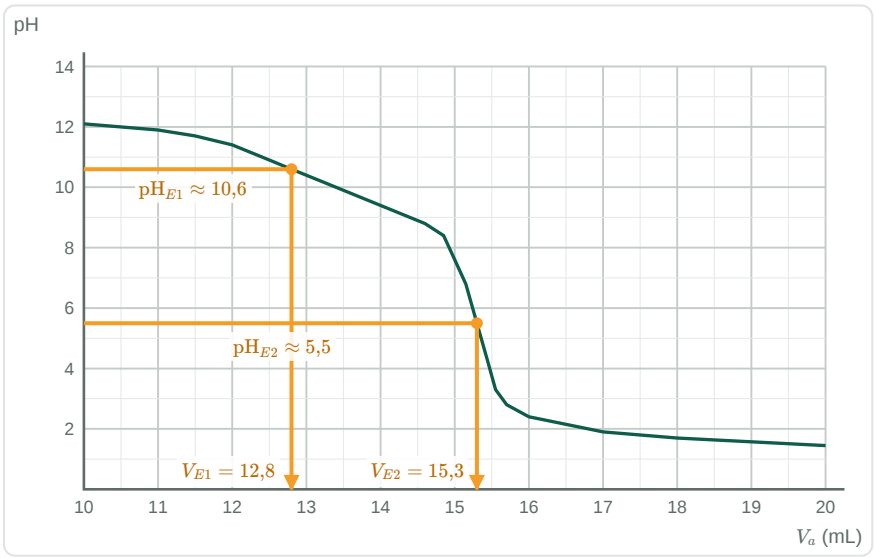
$V_{E1} = 12{,}8$ mL et $[\mathrm{HO^-}] = 5{,}1 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

MÉTHODE

Un saut de pH correspond à un extremum de la dérivée. La dérivée est ici négative car le pH diminue : on repère ses deux minimums (ses deux « pics » vers le bas).

À LA CALCULATRICE





1.3.3 · Figure 1 (agrandie entre 10 et 20 mL) : les deux points d'équivalence

1.3.4 En raisonnant comme à la question 1.3.2, montrer que tout l'ammoniac a réagi à la seconde équivalence E_2.

Données utiles $pK_A = 9{,}2$

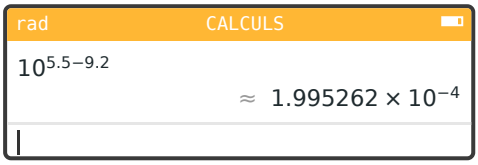
On lit l'ordonnée du point E_2 : $\text{pH}_{E2} \approx 5{,}5$.

$\text{pH}_{E2} < pK_A$, avec un écart de près de 4 unités : le mélange est très loin dans le domaine de prédominance de NH_4^+, la concentration en NH_3 est négligeable.

$\text{pH}_{E2} \approx 5{,}5 < 9{,}2$: l'ammoniac a été entièrement transformé en ion ammonium.

COMPRENDRE
$\dfrac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10^{\text{pH}-pK_A} \approx 2 \times 10^{-4}$: il reste moins d'une molécule d'ammoniac pour mille ions ammonium.

À LA CALCULATRICE



1.3.5 En déduire le volume V'_a d'acide chlorhydrique qui a servi à doser l'ammoniac.

Données utiles $V_{E1} = 12{,}8$ mL (1.3.3)

Le second extremum de la courbe dérivée, le plus marqué, donne $V_{E2} = 15{,}3$ mL.

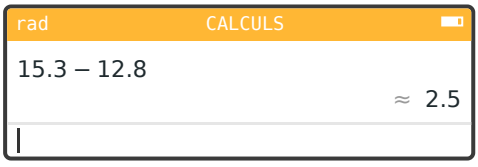
L'acide versé jusqu'à V_{E1} a réagi avec les ions hydroxyde ; celui versé entre V_{E1} et V_{E2} a réagi avec l'ammoniac.

$V'_a = V_{E2} - V_{E1} = 15{,}3 - 12{,}8$

$V'_a = 2{,}5$ mL

PIÈGE
Prendre V_{E2} comme volume ayant dosé l'ammoniac : la burette indique le volume versé depuis le début, dont 12,8 mL ont été consommés par les ions hydroxyde.

À LA CALCULATRICE



1.3.6 Calculer la concentration en ammoniac dans la solution diluée de DesTop®.

Données utiles $c_a = 0{,}20\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V = 50{,}0$ mL ; $V'_a = 2{,}5$ mL (1.3.5)

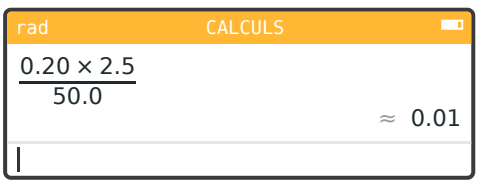
D'après l'équation de la question 1.2.1, à la seconde équivalence : $n(NH_3)_{\text{initial}} = n(H_3O^+)_{\text{versé entre } E_1 \text{ et } E_2}$, soit $[NH_3]\,V = c_a\,V'_a$.

$$[NH_3] = \frac{c_a\,V'_a}{V} = \frac{0{,}20 \times 2{,}5}{50{,}0}$$

$[NH_3] = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

COMPRENDRE
La somme $5{,}1 \times 10^{-2} + 1{,}0 \times 10^{-2} = 6{,}1 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ redonne la valeur de la question 1.1.3 : le B.B.T. vire près de E_2, le premier titrage dosait donc les deux bases ensemble.

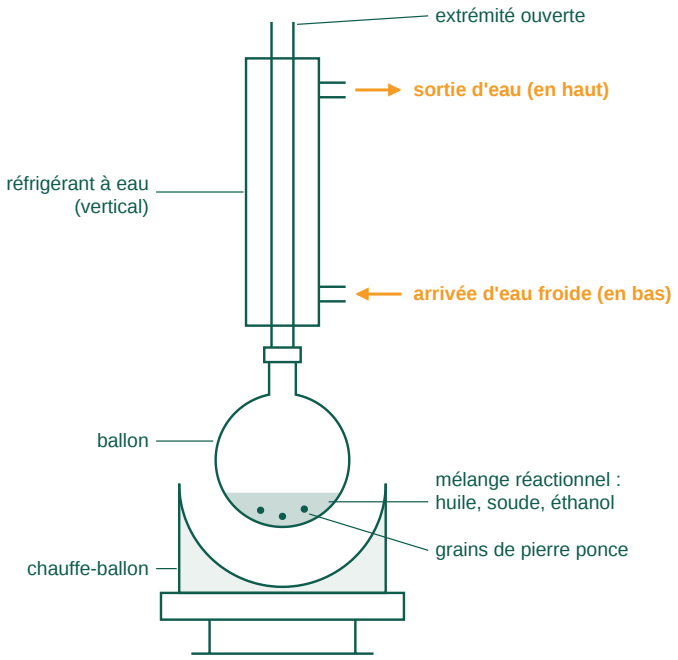
À LA CALCULATRICE



2.1.1 Faire un schéma annoté du montage utilisé pour fabriquer le savon.

Le ballon, qui contient le mélange réactionnel et la pierre ponce, est placé dans un chauffe-ballon. Il est surmonté d'un réfrigérant à eau vertical, ouvert à son sommet ; l'eau froide entre par le bas du réfrigérant et sort par le haut.

Il s'agit d'un montage de **chauffage à reflux**.



2.1.1 · Montage de chauffage à reflux ; circulation de l'eau en orange

PIÈGE
Boucher le haut du réfrigérant (surpression dangereuse) ou faire entrer l'eau par le haut (le manchon se remplit mal).

COMPRENDRE
Chauffer accélère la transformation. Les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon : aucune perte de matière. La pierre ponce régularise l'ébullition.

2.1.2 Écrire l'équation chimique de la réaction de synthèse du savon.

Chacun des trois groupes ester de l'oléine réagit avec un ion hydroxyde : il se forme du glycérol et trois ions carboxylate (ions oléate).

$$C_3H_5(O{-}CO{-}C_{17}H_{33})_3 + 3\,(Na^+ + HO^-) \longrightarrow$$
$$CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH + 3\,(C_{17}H_{33}{-}COO^- + Na^+)$$

oléine + 3 (ions sodium + ions hydroxyde) $\longrightarrow$ glycérol + 3 (ions oléate + ions sodium) ; le savon est l'oléate de sodium $C_{17}H_{33}COONa$.

PIÈGE
Oublier le coefficient 3 devant les ions hydroxyde et devant le carboxylate, ou écrire un acide carboxylique : en milieu basique, on obtient l'ion carboxylate.

COMPRENDRE
Cette réaction, la saponification, est lente mais totale. Le savon est très peu soluble dans l'eau salée : il précipite lorsqu'on y verse le mélange (relargage).

2.2.1 Donner la définition des mots hydrophile et hydrophobe. Puis (2.2.2.a) légender le schéma de l'ion carboxylate et (2.2.2.b) choisir, en justifiant, le schéma de la figure 2 qui montre la disposition de ces ions à la surface d'une goutte d'huile dans l'eau.

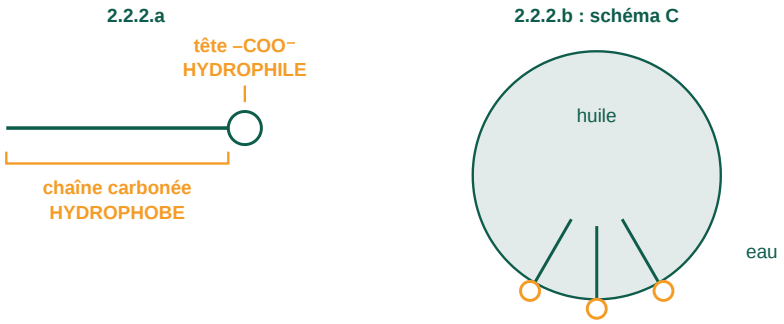
Hydrophile : qui a de l'affinité pour l'eau ; une espèce ou une partie de molécule hydrophile se lie facilement aux molécules d'eau.
Hydrophobe : qui n'a pas d'affinité pour l'eau et ne s'y dissout pas ; une partie hydrophobe a en général de l'affinité pour les corps gras.

2.2.2.a La tête est le groupe carboxylate $-COO^-$, chargé : c'est la partie hydrophile. La chaîne est la longue chaîne carbonée $C_{17}H_{33}{}^-$: c'est la partie hydrophobe.

2.2.2.b La chaîne hydrophobe pénètre dans l'huile, tandis que la tête hydrophile reste dans l'eau, à la surface de la goutte. Seul le schéma C place les chaînes dans l'huile et les têtes dans l'eau.

Tête hydrophile, chaîne hydrophobe ; le schéma correct est le **schéma C**.

COMPRENDRE
Schéma A : têtes dans l'huile. Schéma B : chaînes dans l'eau. Schéma D : les têtes sont dessinées à l'intérieur de la goutte, donc dans l'huile.



2.2.1 · Ion carboxylate légendé, et disposition autour d'une goutte d'huile : chaînes dans l'huile, têtes dans l'eau