Du chou dans l'abricot

Bac S 2007 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Écrire l'équation de la réaction de titrage de l'acide propanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium.

L'acide propanoïque cède un proton à l'ion hydroxyde :

$$CH_3CH_2CO_2H\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow CH_3CH_2CO_2^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

COMPRENDRE
L'ion Na^+ est spectateur : il n'apparaît pas dans l'équation. Une réaction support de titrage est totale, d'où la flèche simple.

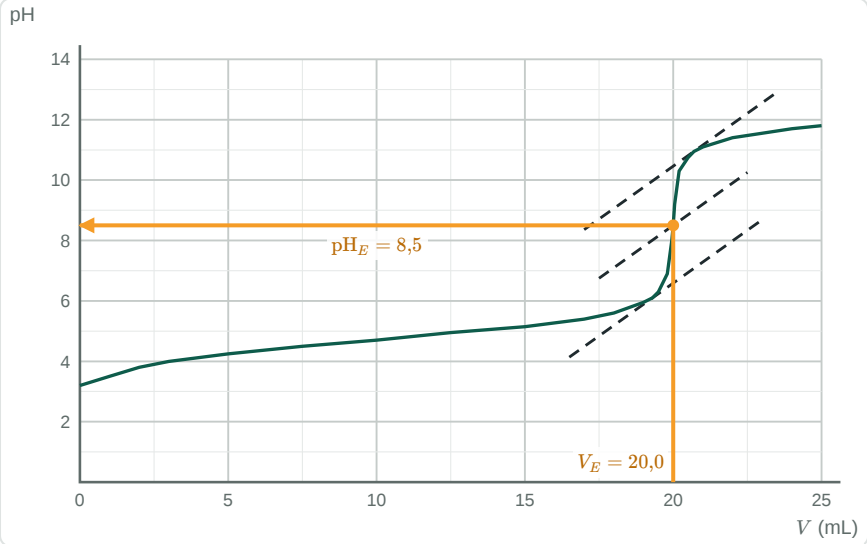
1.2 Déterminer, avec les constructions sur la courbe de l'annexe 4, le volume V et le pH à l'équivalence.

Méthode des tangentes parallèles : on trace deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut de pH, puis la parallèle située à égale distance des deux. Cette droite coupe la courbe au point d'équivalence E.

$V_E = 20{,}0$ mL et $pH_E \approx 8{,}5$

COMPRENDRE
$pH_E > 7$: à l'équivalence, la solution contient l'ion propanoate, qui est une base faible.

MÉTHODE
Les deux tangentes se placent dans les parties courbées, juste avant et juste après le saut, avec la même pente. La troisième droite passe au milieu : on le vérifie à la règle sur une perpendiculaire commune.



1.2 · Annexe 4 complétée : méthode des tangentes parallèles

1.3 Quelle est la couleur de la solution initiale une fois le jus de chou rouge introduit ? Justifier avec les annexes 3 et 4.

Annexe 4 : pour $V = 0$, on lit $pH \approx 3{,}2$.

Annexe 3 : entre pH 3,0 et pH 6, les anthocyanes sont sous la forme cation flavylium, de couleur rouge.

La solution initiale est **rouge**.

1.4 Le chou rouge peut-il être utilisé comme indicateur coloré dans ce dosage ? Justifier.

Le saut de pH à l'équivalence s'étend d'environ 6,5 à 10,5. D'après l'annexe 3, le jus de chou rouge passe du bleu au vert à pH 8,5 : ce changement de teinte se produit dans le saut, et même à pH_E.

Oui : le passage du **bleu au vert** repère l'équivalence.

PIÈGE
La solution vire d'abord du rouge au bleu vers pH 6, soit un peu avant l'équivalence ($V \approx 19{,}5$ mL). Ce premier changement n'est pas le bon repère : il faut attendre le vert.

MÉTHODE
Un indicateur coloré convient si sa zone de virage est contenue dans le saut de pH, donc si elle encadre pH_E.

1.5.1 Donner l'expression de la constante d'acidité de l'acide propanoïque.

Réaction de l'acide avec l'eau :

$$CH_3CH_2CO_2H\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons CH_3CH_2CO_2^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

$$K_A = \frac{[CH_3CH_2CO_2^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[CH_3CH_2CO_2H]_{éq}}$$

COMPRENDRE
L'eau, solvant, ne figure pas dans l'expression. En toute rigueur chaque concentration est divisée par $c^\circ = 1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: K_A est sans unité.

1.5.2 Que peut-on dire des concentrations en acide propanoïque et en ion propanoate lorsque la moitié du volume équivalent a été versée ?

À l'équivalence, tout l'acide initialement présent a réagi. Pour $V = \frac{V_E}{2}$, on a apporté la moitié des ions HO^- nécessaires : la moitié de l'acide a été transformée en ion propanoate, l'autre moitié reste.

Les deux espèces sont en même quantité dans le même volume :

$$[CH_3CH_2CO_2H]_{éq} = [CH_3CH_2CO_2^-]_{éq}$$

1.5.3 Donner alors l'expression de la constante d'acidité en fonction du pH lorsque la moitié du volume équivalent a été versée.

Les deux concentrations égales se simplifient dans l'expression de K_A : $K_A = [H_3O^+]_{éq}$.

Or $[H_3O^+]_{éq} = 10^{-\text{pH}}$, donc

$$K_A = 10^{-\text{pH}} \text{ à la demi-équivalence}$$

COMPRENDRE
Cela revient à écrire $\text{pH} = \text{p}K_A$ à la demi-équivalence : c'est une méthode expérimentale classique pour mesurer un $\text{p}K_A$.

1.5.4 À partir du pH lu sur la courbe à la demi-équivalence, déterminer la valeur de la constante d'acidité de l'acide propanoïque.

Données utiles $V_E = 20{,}0$ mL (1.2)

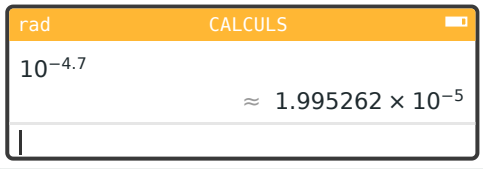
Demi-équivalence : $V = \frac{V_E}{2} = 10{,}0$ mL. Sur la courbe, on lit $\text{pH} = 4{,}7$.

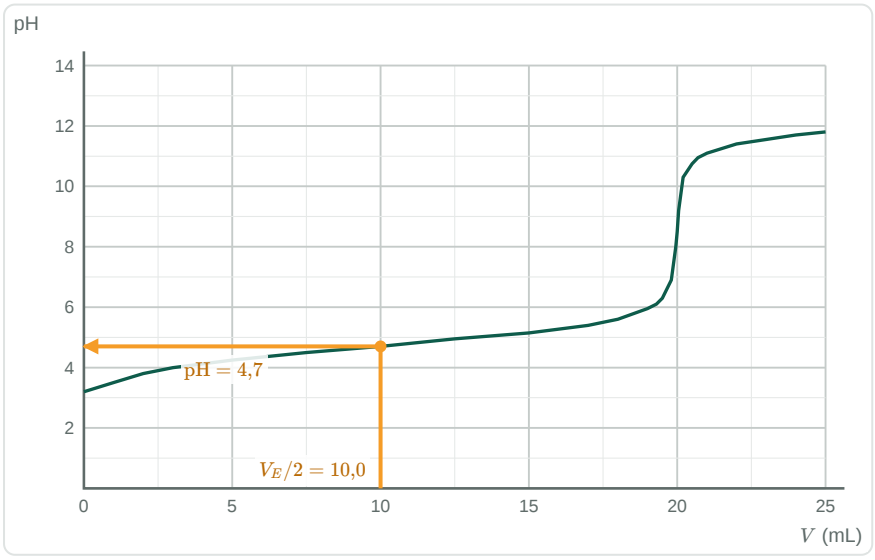
$K_A = 10^{-4{,}7}$

$$K_A = 2{,}0 \times 10^{-5}$$

COMPRENDRE
Le pH est lu à 0,1 près : K_A n'est connu qu'à 20 % près environ. On garde au plus deux chiffres significatifs.

À LA CALCULATRICE





1.5.4 · Lecture du pH à la demi-équivalence

2.1 Expliquer l'intérêt de la trempe en précisant le ou les facteurs cinétiques mis en jeu.

La trempe bloque la réaction d'estérification dans la prise d'essai : la quantité d'acide propanoïque que l'on titre ensuite est bien celle présente à la date du prélèvement.

Deux facteurs cinétiques interviennent :

- la **température** : l'eau glacée refroidit brutalement le mélange, ce qui ralentit très fortement la transformation ;
- la **concentration des réactifs** : la grande quantité d'eau dilue le mélange, ce qui la ralentit aussi.

La trempe fige la composition du prélèvement (température et concentrations abaissées).

COMPRENDRE
La réaction de titrage, elle, reste rapide même à froid : le dosage n'est pas gêné par la trempe.

2.2 Déterminer la quantité de matière d'acide propanoïque $n_B(0)$ introduite à la date $t = 0$.

Données utiles $V_B = 29{,}0$ mL ; $\rho_B = 0{,}99$ g · mL^{-1} ; $M_B = 74{,}0$ g · mol^{-1}

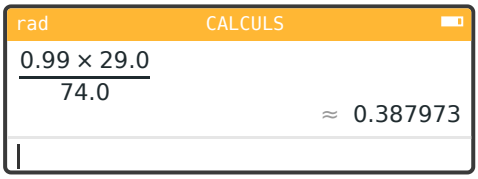
Masse d'acide introduite : $m_B = \rho_B \times V_B$, d'où

$$n_B(0) = \frac{\rho_B \times V_B}{M_B} = \frac{0{,}99 \times 29{,}0}{74{,}0}$$

$n_B(0) = 0{,}39$ mol

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise ($\rho_B = 0{,}99$). On garde 0,388 mol dans la calculatrice pour les calculs suivants.

À LA CALCULATRICE



2.3 Déterminer l'avancement maximal de la transformation chimique.

Données utiles $n_A(0) = 18 \times 10^{-2}$ mol ; $n_B(0) = 0{,}39$ mol (2.2)

L'acide et l'alcool réagissent mole à mole.

- Si l'alcool A est limitant : $n_A(0) - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = 0{,}18$ mol.
- Si l'acide est limitant : $n_B(0) - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = 0{,}39$ mol.

On retient la plus petite valeur : l'alcool A est le réactif limitant.

$x_{\max} = n_A(0) = 0{,}18$ mol

COMPRENDRE
L'annexe 5 nomme l'ester « éthanoate d'isoamyle » avec $M = 130{,}2$ g · mol^{-1}. L'ester $C_8H_{16}O_2$ formé ici est en réalité un propanoate, de masse molaire $144{,}2$ g · mol^{-1}. Cette ligne ne sert à aucune question.

2.4 Établir la relation entre la quantité n_B d'acide restant à la date t, la quantité $n_B(0)$ et l'avancement x à cette date.

Le nombre stœchiométrique de l'acide vaut 1 : quand l'avancement vaut x, une quantité x d'acide a été consommée.

$n_B = n_B(0) - x$

2.5 Déterminer la quantité n'_B d'acide propanoïque présent dans la prise d'essai à $t = 30$ min, puis la quantité n_B restant dans le milieu réactionnel.

Données utiles $C = 1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 13{,}0$ mL à $t = 30$ min ; $V'_B = 3{,}0$ mL ; $V_T = 50{,}0$ mL

À l'équivalence du titrage (équation de 1.1), la quantité d'ions HO^- versée est égale à la quantité d'acide propanoïque de la prise d'essai :

$$n'_B = C \times V = 1{,}0 \times 13{,}0 \times 10^{-3} = 1{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

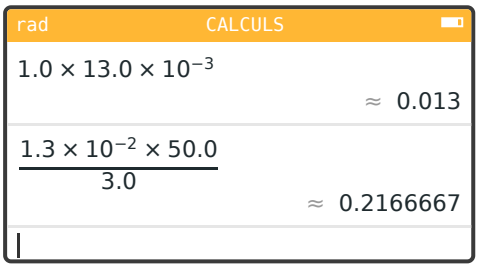
La prise d'essai a la même composition que le milieu réactionnel ; les quantités sont proportionnelles aux volumes :

$$n_B = n'_B \times \frac{V_T}{V'_B} = 1{,}3 \times 10^{-2} \times \frac{50{,}0}{3{,}0}$$

$n'_B = 1{,}3 \times 10^{-2}$ mol et $n_B = 0{,}22$ mol

PIÈGE
Laisser V en millilitres dans $C \times V$, ou oublier de ramener la prise d'essai de 3,0 mL au volume total de 50,0 mL.

À LA CALCULATRICE



2.6 Déterminer le taux d'avancement τ de la transformation à la date $t = 30$ min.

Données utiles $n_B(0) = 0{,}388$ mol (2.2) ; $n_B = 0{,}217$ mol (2.5) ; $x_{\max} = 0{,}18$ mol (2.3)

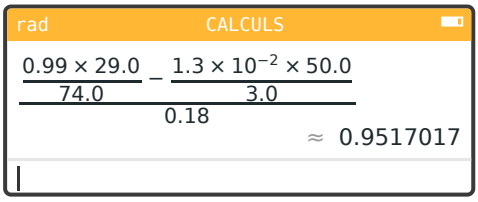
D'après 2.4 : $x = n_B(0) - n_B$. Donc

$$\tau = \frac{x}{x_{\max}} = \frac{n_B(0) - n_B}{x_{\max}} = \frac{0{,}388 - 0{,}217}{0{,}18}$$

$\tau = 0{,}95$, soit 95 % à $t = 30$ min

PIÈGE
Avec les valeurs déjà arrondies (0,39 et 0,22), on trouve 0,94 : une différence de deux nombres proches amplifie les arrondis. Il faut reprendre les valeurs non arrondies.

À LA CALCULATRICE



2.7 Placer sur l'annexe 6 la valeur déterminée, tracer la courbe. Peut-on considérer que la transformation est terminée après 30 minutes de chauffage à reflux ? Justifier.

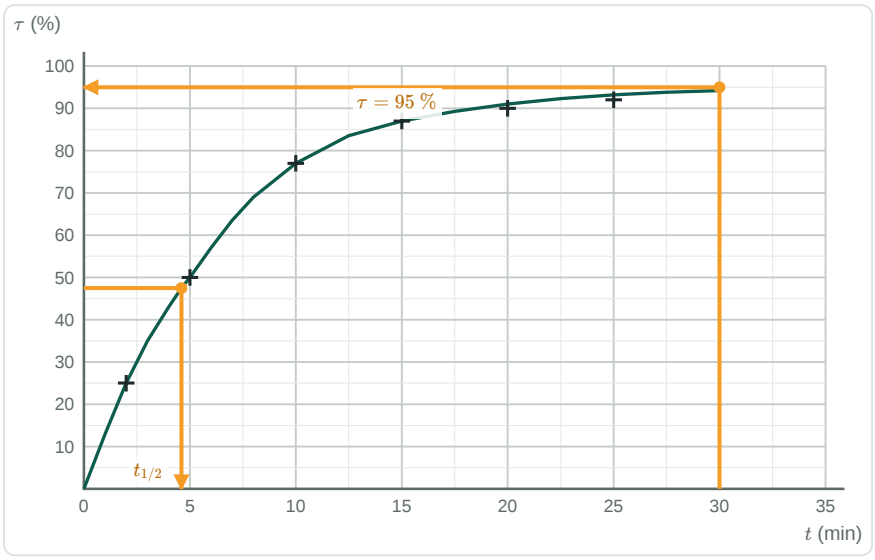
On place le point $(30\ \text{min}; 95\ \%)$ et on trace une courbe régulière au plus près des points, à partir de l'origine.

D'après le tableau, le volume versé à l'équivalence est le même à 25 min et à 30 min ($V = 13{,}0$ mL) : la quantité d'acide restant ne varie plus, donc τ non plus. La courbe atteint un palier.

Oui : la composition n'évolue plus, la transformation est terminée (état final atteint, avec $\tau < 100\ \%$).

COMPRENDRE
Le point calculé (95 %) tombe un peu au-dessus de celui du sujet à 25 min (92 %), alors que V est identique. Les points de l'annexe ont été calculés avec $n_A(0)$ non arrondi (0,184 mol), ce qui donne 93 %.

COMPRENDRE
Terminée ne veut pas dire totale : une estérification est limitée, elle s'arrête à un état d'équilibre où les quatre espèces coexistent.



2.7 · Annexe 6 complétée : point à 30 min, courbe et lecture de $t_{1/2}$ (question 2.8)

2.8 Définir et déterminer le temps de demi-réaction.

Données utiles $\tau_f = 95\ \%$ (2.6)

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

Comme τ est proportionnel à x, cela correspond à $\tau(t_{1/2}) = \dfrac{\tau_f}{2} = \dfrac{95}{2} \approx 47\ \%$.

Sur la courbe de l'annexe 6, l'abscisse du point d'ordonnée 47 % est :

$t_{1/2} \approx 4{,}5\ \text{min}$ (environ 5 min)

PIÈGE

La référence est l'avancement final, pas l'avancement maximal. Ici $x_f < x_{\max}$: lire à 50 % donnerait 5 min, valeur voisine mais obtenue avec une définition inexacte.