La bouteille magique

Bac S 2008 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 4 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Donner la définition d'un oxydant, puis d'un réducteur.

Un oxydant est une espèce chimique susceptible de gagner un ou plusieurs électrons.

Un réducteur est une espèce chimique susceptible de perdre un ou plusieurs électrons.

Oxydant : capte des électrons ; réducteur : cède des électrons.

COMPRENDRE
Dans un couple noté oxydant/réducteur, on passe d'une forme à l'autre par un transfert d'électrons : $\mathrm{Ox} + n\,e^- = \mathrm{Red}$.

1.2 Écrire la demi-équation électronique de réduction de la forme oxydée $\mathrm{BM^+\,(aq)}$ du bleu de méthylène.

Données utiles couple $\mathrm{BM^+\,(aq)/BMH\,(aq)}$

On équilibre l'hydrogène avec un ion $\mathrm{H^+}$, puis les charges avec des électrons :

$$\mathrm{BM^+\,(aq) + H^+\,(aq) + 2\,e^- = BMH\,(aq)}$$

MÉTHODE
Ordre à suivre : élément principal, oxygène avec $\mathrm{H_2O}$, hydrogène avec $\mathrm{H^+}$, charges avec e^-. Vérifier à la fin : charge $+1+1-2=0$ à gauche, 0 à droite.

1.3 Écrire la demi-équation électronique d'oxydation du glucose $\mathrm{RCHO\,(aq)}$.

Données utiles couple $\mathrm{RCOOH\,(aq)/RCHO\,(aq)}$

Il manque un atome d'oxygène à gauche : on ajoute $\mathrm{H_2O}$, puis $2\,\mathrm{H^+}$ à droite, puis $2\,e^-$ à droite.

$$\mathrm{RCHO\,(aq) + H_2O\,(l) = RCOOH\,(aq) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^-}$$

PIÈGE
Une oxydation est une perte d'électrons : ils figurent du côté des produits. Ne pas écrire la demi-équation dans le sens de la réduction.

1.4 En déduire l'équation d'oxydoréduction entre le glucose et la forme oxydée du bleu de méthylène (équation 1).

Données utiles demi-équations des questions 1.2 et 1.3

Les deux demi-équations échangent le même nombre d'électrons (2) : on les additionne membre à membre.

$$\mathrm{RCHO + H_2O + BM^+ + H^+ = RCOOH + 2\,H^+ + BMH}$$

On simplifie un ion $\mathrm{H^+\,(aq)}$ de chaque côté : On retrouve l'équation 1 (espèces en solution aqueuse, eau liquide) :

$$\mathrm{RCHO + BM^+ + H_2O = RCOOH + BMH + H^+}$$

COMPRENDRE
Aucun électron ne doit rester dans l'équation finale : tous ceux que cède le réducteur sont captés par l'oxydant.

2.1 À l'aide des caractéristiques des réactions d'équations 1 et 2, expliquer les variations de couleur observées et leurs vitesses.

Décoloration lente : la réaction 1 consomme $\mathrm{BM^+}$, seule espèce colorée (bleue), et forme BMH, incolore. Elle est lente : le bleu disparaît progressivement.

Retour immédiat au bleu : l'agitation dissout du dioxygène, qui oxyde BMH en $\mathrm{BM^+}$ selon la réaction 2. Elle est rapide et totale : la couleur bleue réapparaît aussitôt.

Ensuite, la réaction 1 reprend avec le glucose en excès : la solution se décolore de nouveau lentement.

Réaction 1 lente : décoloration progressive ; réaction 2 rapide : retour immédiat au bleu.

COMPRENDRE
Le bleu de méthylène n'est pas consommé au bilan : il est réduit puis réoxydé. Ce sont le glucose et le dioxygène qui disparaissent à chaque cycle.

2.2 Quels facteurs cinétiques pourrait-on utiliser pour augmenter la vitesse de la réaction décrite dans la partie 1 ?

On peut élever la température du mélange réactionnel.

On peut aussi augmenter la concentration initiale des réactifs, ici celle de $\mathrm{BM^+\,(aq)}$.

Deux facteurs cinétiques : la température et la concentration des réactifs.

COMPRENDRE
Plus la température ou la concentration est élevée, plus les chocs efficaces entre réactifs sont fréquents. Le glucose étant déjà en large excès, en ajouter change peu la durée de décoloration.

3.1 Compléter de façon littérale, en respectant les notations, le tableau d'avancement de l'annexe.

Les coefficients stœchiométriques donnent les quantités consommées ou formées : $2x$ pour BMH, x pour $\mathrm{O_2}$, $2x$ pour $\mathrm{BM^+}$.

État intermédiaire : $n_i(\mathrm{BMH}) - 2x$; $n_i(\mathrm{O_2}) - x$; $2x$.

État final : $n_i(\mathrm{BMH}) - 2x_{max}$; $n_i(\mathrm{O_2}) - x_{max}$; $2x_{max}$.

PIÈGE
Oublier le coefficient 2 devant x pour BMH et $\mathrm{BM^+}$. « Littérale » : aucune valeur numérique dans le tableau.

Équation chimique		2 BMH(aq) + O_2(aq) + 2 H^+(aq) = 2 H_2O(ℓ) + 2 BM^+(aq)				
État du système	*Avancement*	*Quantités de matière (mol)*				
État initial	0	n_i(BMH)	$n_i(O_2)$	excès	excès	0
État intermédiaire	*x*	n_i(BMH) − 2x	$n_i(O_2)$ − x	excès	excès	2x
État final	x_{max}	n_i(BMH) − $2x_{max}$	$n_i(O_2)$ − x_{max}	excès	excès	$2x_{max}$

3.1 · Annexe complétée : tableau d'avancement de la réaction d'équation 2 (ajouts en orange)

3.2 Calculer la quantité de matière initiale $n_i(\mathrm{O_2})$ de dioxygène contenu dans l'erlenmeyer.

Données utiles $V(\mathrm{O_2}) = 48$ mL ; $V_m = 24{,}0$ L · mol^{-1}

Le dioxygène est un gaz : $n_i(\mathrm{O_2}) = \dfrac{V(\mathrm{O_2})}{V_m}$, avec $V(\mathrm{O_2}) = 48 \times 10^{-3}$ L.

$$n_i(\mathrm{O_2}) = \frac{48 \times 10^{-3}}{24{,}0}$$

$n_i(\mathrm{O_2}) = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol

PIÈGE
Laisser le volume en mL alors que V_m est en L · mol^{-1} : le résultat serait mille fois trop grand.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise (48 mL). On écrit donc $2{,}0 \times 10^{-3}$ mol et non 2×10^{-3} mol.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{48 \times 10^{-3}}{24.0} \approx 0.002$$

3.3 En déduire la quantité de matière $n_i(\mathrm{BMH})$ susceptible de réagir avec la quantité initiale $n_i(\mathrm{O_2})$ de dioxygène.

Données utiles $n_i(\mathrm{O_2}) = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol (3.2) ; tableau d'avancement (3.1)

La réaction 2 est totale et tout le dioxygène est consommé : $n_i(\mathrm{O_2}) - x_{max} = 0$, donc $x_{max} = n_i(\mathrm{O_2})$.

La quantité de BMH qui réagit exactement avec ce dioxygène vérifie $n_i(\mathrm{BMH}) - 2x_{max} = 0$, soit

$n_i(\mathrm{BMH}) = 2\,x_{max} = 2\,n_i(\mathrm{O_2}) = 2 \times 2{,}0 \times 10^{-3}$

$\boxed{n_i(\mathrm{BMH}) = 4{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}}$

MÉTHODE

Proportions stœchiométriques : $\frac{n(\mathrm{BMH})}{2} = \frac{n(\mathrm{O_2})}{1}$. Chaque quantité est divisée par son coefficient dans l'équation.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$2 \times 2.0 \times 10^{-3} \approx 0.004$$

3.4 À partir de l'équation 1, montrer que la quantité de matière de glucose ayant réagi au cours de l'expérience est $4{,}0 \times 10^{-3}$ mol.

Données utiles $n_i(\mathrm{BMH}) = 4{,}0 \times 10^{-3}$ mol (3.3)

Le BMH oxydé par le dioxygène a été formé par la réaction 1, et le $\mathrm{BM^+}$ régénéré est de nouveau réduit par le glucose en excès.

Dans l'équation 1, tous les coefficients stœchiométriques valent 1 : la formation d'une mole de BMH consomme une mole de glucose.

$n(\mathrm{RCHO}) = n(\mathrm{BMH}) = 2\,n_i(\mathrm{O_2})$

$\boxed{n(\mathrm{RCHO}) = 4{,}0 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}}$, valeur attendue.

PIÈGE

Cette valeur suppose une quantité de bleu de méthylène négligeable : on ne compte que le glucose associé au dioxygène consommé.

COMPRENDRE

Au bilan, tout se passe comme si le dioxygène oxydait le glucose : $2\,\mathrm{RCHO} + \mathrm{O_2} = 2\,\mathrm{RCOOH}$. Le bleu de méthylène sert d'intermédiaire, d'où $n(\mathrm{RCHO}) = 2\,n_i(\mathrm{O_2})$.

3.5 En déduire la masse m de glucose n'ayant pas réagi dans l'erlenmeyer.

Données utiles $m_i = 5{,}0$ g ; $M = 180$ g · mol^{-1} ; $n(\text{RCHO}) = 4{,}0 \times 10^{-3}$ mol (3.4)

Masse de glucose ayant réagi : $m_{\text{réagi}} = n(\text{RCHO}) \times M$.

Masse restante : $m = m_i - n(\text{RCHO}) \times M$

$$m = 5{,}0 - 4{,}0 \times 10^{-3} \times 180 = 5{,}0 - 0{,}72$$

$$\boxed{m = 4{,}3 \text{ g}}$$

COMPRENDRE

Il reste 86 % du glucose : l'hypothèse du « large excès » est justifiée. Dans une soustraction, on arrondit au dixième, comme $5{,}0$ g.

À LA CALCULATRICE

