Comme un poisson dans l'eau

Bac S 2006 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

Les ions oxonium de la solution S_A réagissent avec les ions hydroxyde de la soude :

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

COMPRENDRE
Les ions Na^+ et Cl^- sont spectateurs : ils n'apparaissent pas dans l'équation. Une réaction de titrage est totale et rapide, d'où la flèche simple.

1.2.1 Définir l'équivalence.

L'équivalence est l'état du système pour lequel le réactif titré et le réactif titrant ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage : les deux sont alors entièrement consommés.

1.2.2 En déduire la valeur de la concentration des ions oxonium dans la solution diluée S_A.

Données utiles $V_A = 20{,}0$ mL ; $c_B = 4{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; figure 1

Le volume à l'équivalence est l'abscisse du maximum de la courbe dérivée $\frac{d\,pH}{dV_B}$: $V_{BE} = 25{,}5$ mL.

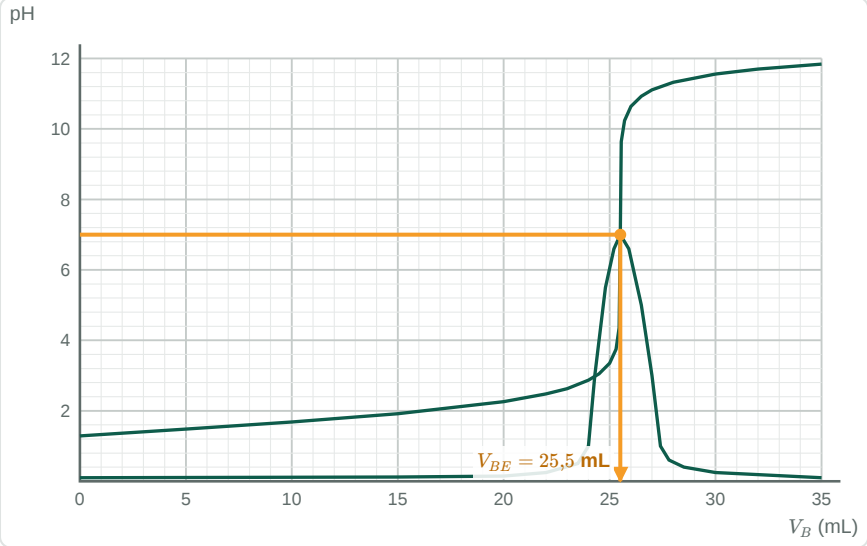
À l'équivalence, d'après l'équation de titrage (coefficients 1 et 1) : $n(H_3O^+)_{initial} = n(HO^-)_{versé}$, soit $c_A\,V_A = c_B\,V_{BE}$.

$$c_A = \frac{c_B\,V_{BE}}{V_A} = \frac{4{,}0 \times 10^{-2} \times 25{,}5}{20{,}0} = \frac{25{,}5}{5{,}0} \times 10^{-2}$$

$$c_A = [H_3O^+]_{S_A} = 5{,}1 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme c_B, la donnée la moins précise. Les deux volumes sont dans la même unité (mL) : leur rapport ne demande aucune conversion.

MÉTHODE
Sans calculatrice, simplifier avant de calculer : $4{,}0 \div 20{,}0 = 1 \div 5{,}0$, puis $25{,}5 \div 5 = 5{,}1$.



1.2.2 · Figure 1 du sujet : le maximum de la courbe dérivée (en cloche) donne V_{BE}

1.2.3 Montrer que, dans la solution commerciale, la concentration des ions oxonium est voisine de $2{,}5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données utiles dilution au 1/50 ; $c_A = 5{,}1\times10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (1.2.2)

La solution commerciale S_0 a été diluée 50 fois pour obtenir S_A : elle est 50 fois plus concentrée.

$c_0 = 50\times c_A = 50\times 5{,}1\times10^{-2} = 2{,}55\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{S_0} = c_0 \approx 2{,}5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, valeur voisine de celle annoncée ($2{,}5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

COMPRENDRE
L'écart entre 2,55 et 2,5 vient de la lecture de V_{BE}, faite à environ 0,5 mL près : avec 25,0 mL, on trouverait exactement $2{,}5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.3 Quelle serait la valeur du pH final de l'eau de l'aquarium s'il n'y avait qu'une simple dilution des ions H_3O^+ ?

Données utiles $c_0 = 2{,}5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (1.2.3) ; $V_0 = 20$ mL versés ; $V_f = 100$ L ; $\lg 5 \approx 0{,}7$

Lors d'une dilution, la quantité d'ions oxonium se conserve : $c_0\,V_0 = [\text{H}_3\text{O}^+]_f\,V_f$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{c_0\,V_0}{V_f} = \frac{2{,}5\times20\times10^{-3}}{100} = 5{,}0\times10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]_f = -\lg(5{,}0\times10^{-4}) = -\lg 5 + 4 = -0{,}7 + 4$

$\text{pH} = 3{,}3$

PIÈGE
Laisser V_0 en mL alors que V_f est en litres : $20\ \text{mL} = 20\times10^{-3}$ L. Les ions oxonium de l'eau initiale (pH 7, soit $10^{-7}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) sont négligeables.

COMPRENDRE
Un pH de 3,3 est très loin de la valeur 6 recherchée : la simple dilution ne décrit pas ce qui se passe réellement dans l'aquarium.

1.4.1 Donner l'expression de la constante d'équilibre K_1 associée à l'équation de la réaction 1.

$$K_1 = \frac{[\text{CO}_2]_{\text{éq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}\times[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

PIÈGE
Faire figurer l'eau : c'est le solvant, elle n'apparaît pas dans l'expression. Les concentrations sont celles de l'état d'équilibre.

1.4.2 Exprimer cette constante d'équilibre en fonction de la constante d'acidité K_A du couple $\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$, puis déterminer sa valeur numérique.

Données utiles $K_A = 10^{-6{,}4}$; aide au calcul : $10^{6{,}4} = 2{,}5\times10^6$

La constante d'acidité est associée à la réaction de l'acide du couple avec l'eau : $\text{CO}_2\,(\text{aq}) + 2\,\text{H}_2\text{O}\,(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-\,(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+\,(\text{aq})$

$$K_A = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{éq}}\times[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CO}_2]_{\text{éq}}}$$

La réaction 1 est la réaction inverse, donc $K_1 = \dfrac{1}{K_A} = \dfrac{1}{10^{-6{,}4}} = 10^{6{,}4}$

$$K_1 = \frac{1}{K_A} = 2{,}5\times10^6$$

PIÈGE
Parmi les aides au calcul, choisir $10^{6{,}4}$ et non $10^{-6{,}4}$: l'énoncé prévient que certaines aides ne servent pas.

1.5.1 En utilisant le critère d'évolution spontanée, montrer que des ions H_3O^+ sont consommés si l'eau est calcaire.

Données utiles $Q_{r,i} = 5{,}0$; $K_1 = 2{,}5\times10^6$ (1.4.2)

$Q_{r,i} = 5{,}0$ et $K_1 = 2{,}5\times10^6$: $Q_{r,i} < K_1$.

D'après le critère d'évolution spontanée, le système évolue dans le sens direct de l'équation de la réaction 1, c'est-à-dire dans le sens où HCO_3^- et H_3O^+ sont des réactifs.

$Q_{r,i} < K_1$: évolution en sens direct, des ions H_3O^+ sont consommés.

MÉTHODE
Toujours comparer $Q_{r,i}$ à K : si $Q_{r,i} < K$, sens direct ; si $Q_{r,i} > K$, sens inverse ; si $Q_{r,i} = K$, le système est déjà à l'équilibre.

1.5.2 Le pH final sera-t-il supérieur, égal ou inférieur au pH calculé à la question 1.3 ?

Une partie des ions H_3O^+ apportés est consommée par la réaction 1 : leur concentration finale est plus faible que celle obtenue par simple dilution. Comme $pH = -\lg[H_3O^+]$, le pH augmente quand $[H_3O^+]$ diminue.

Le pH final est supérieur à 3,3.

1.5.3 Expliquer la phrase de la notice : « Assurez-vous par des tests réguliers que votre eau est suffisamment calcaire car sinon il pourrait y avoir des risques de chutes acides ».

Une eau peu calcaire contient peu d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^-. Les ions H_3O^+ versés ne sont alors presque pas consommés par la réaction 1 et restent dans l'eau.

Le pH descend alors bien en dessous de 6, vers la valeur 3,3 de la simple dilution : c'est la « chute acide », dangereuse pour les poissons.

COMPRENDRE
Les ions HCO_3^- jouent le rôle d'amortisseur : tant qu'ils sont assez nombreux, ils absorbent les ions H_3O^+ ajoutés et le pH baisse doucement au lieu de s'effondrer.

2.1 Montrer que la concentration en ions NH_4^+ peut être déterminée à partir de la mesure de la conductivité de la solution, les conductivités molaires ioniques étant connues.

Données utiles $\sigma = \lambda_{NH_4^+}[NH_4^+] + \lambda_{OCN^-}[OCN^-]$

La solution ne contient au départ aucun de ces deux ions, et la réaction 2 forme un ion OCN^- pour chaque ion NH_4^+ : à chaque instant $[NH_4^+] = [OCN^-]$.

Alors $\sigma = (\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{OCN^-})[NH_4^+]$.

$[NH_4^+] = \dfrac{\sigma}{\lambda_{NH_4^+} + \lambda_{OCN^-}}$: mesurer σ suffit pour connaître $[NH_4^+]$.

PIÈGE
Avec λ en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$ et σ en $S \cdot m^{-1}$, la concentration obtenue est en $mol \cdot m^{-3}$, pas en $mol \cdot L^{-1}$.

2.2.1 Compléter littéralement le tableau descriptif de l'évolution du système (annexe).

Données utiles solution d'urée : concentration c, volume V

Quantité initiale d'urée : $n_0 = cV$; les ions NH_4^+ et OCN^- sont absents au départ. Les trois coefficients stœchiométriques valent 1.

Tableau complété ci-dessous : $cV - x$ pour l'urée, x pour chacun des deux ions.

Équation de la réaction		$(NH_2)_2CO$ (aq) =	NH_4^+(aq) +	OCN^-(aq)
État	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)		
État initial	x = 0	c·V	0	0
État en cours	x	c·V − x	x	x
État final si transformation totale	x_{max}	c·V − x_{max} = 0	x_{max}	x_{max}

2.2.1 · Tableau de l'annexe complété (réponses en orange)

2.2.2 En déduire la relation, à chaque instant, entre la concentration en ions NH_4^+ en solution et l'avancement de la réaction.

D'après le tableau, à chaque instant $n(NH_4^+) = x$, dans une solution de volume V constant.

$$[NH_4^+] = \frac{x}{V}$$

2.2.3 Calculer l'avancement maximal x_{max}.

Données utiles $c = 0{,}020\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 100{,}0\ \text{mL}$

L'urée est le seul réactif. Si la transformation est totale, elle est entièrement consommée : $cV - x_{max} = 0$.

$x_{max} = cV = 0{,}020 \times 0{,}1000$

$$x_{max} = 2{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

PIÈGE
Oublier de convertir le volume : $100{,}0\ \text{mL} = 0{,}1000$ L.

2.3 Déduire de la figure 2 le taux d'avancement de la réaction à l'instant de date $t = 110$ min.

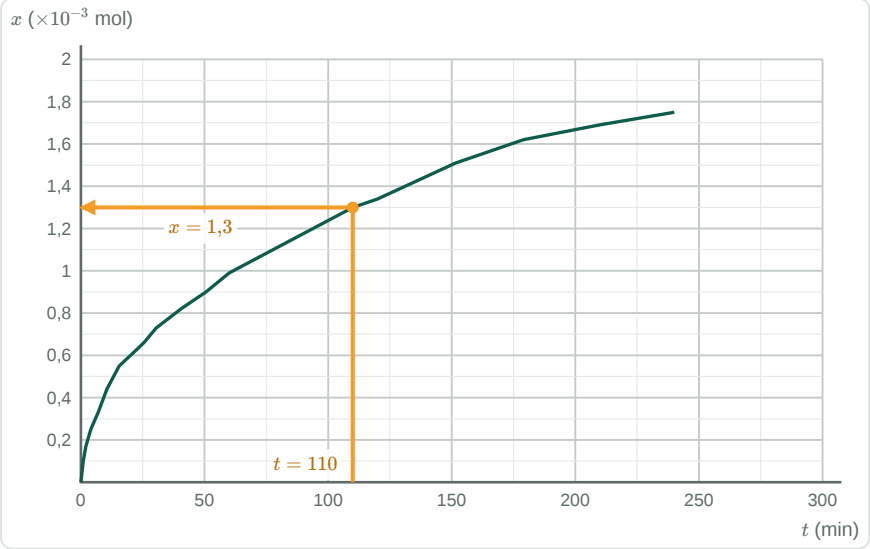
Données utiles $x_{max} = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol (2.2.3) ; figure 2

Lecture sur la figure 2 : à $t = 110$ min, $x = 1{,}3 \times 10^{-3}$ mol.

$$\tau_{110} = \frac{x(110)}{x_{max}} = \frac{1{,}3 \times 10^{-3}}{2{,}0 \times 10^{-3}}$$

$\tau_{110} = 0{,}65$, soit 65 %.

COMPRENDRE
Le taux d'avancement est un nombre sans unité, compris entre 0 et 1. Ici, 65 % de l'urée a été décomposée au bout de 110 min.



2.3 · Figure 2 : lecture de l'avancement à $t = 110$ min

2.4 Décrire, en utilisant la courbe de la figure 2, l'évolution de la vitesse volumique de réaction $v(t) = \frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$.

$\frac{dx}{dt}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x(t)$ à la date t, et V est constant : v est proportionnelle à cette pente.

La tangente est très inclinée à $t = 0$, puis de moins en moins inclinée quand t augmente.

La vitesse volumique de réaction est maximale à l'instant initial, puis diminue au cours du temps.

COMPRENDRE
La concentration en urée, seul réactif, diminue : c'est un facteur cinétique. Comme $[NH_4^+] = x/V$, cette vitesse est aussi la vitesse volumique d'apparition de l'ion ammonium, $d[NH_4^+]/dt$, utilisée dans le programme actuel.

2.5 Déterminer le taux d'avancement final de cette transformation. Est-elle totale ?

Données utiles $[NH_4^+]_f = 2{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c = 0{,}020\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Avancement final : $x_f = [NH_4^+]_f \times V$ (2.2.2) ; avancement maximal : $x_{\max} = c\,V$ (2.2.3).

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[NH_4^+]_f \times V}{c\,V} = \frac{[NH_4^+]_f}{c} = \frac{2{,}0 \times 10^{-2}}{0{,}020}$$

$\tau_f = 1{,}0$: la transformation est totale.

COMPRENDRE
Totale ne veut pas dire rapide : la figure 2 montre qu'après 4 heures, l'avancement n'est encore qu'à $1{,}75 \times 10^{-3}$ mol.

2.6 Définir puis déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.

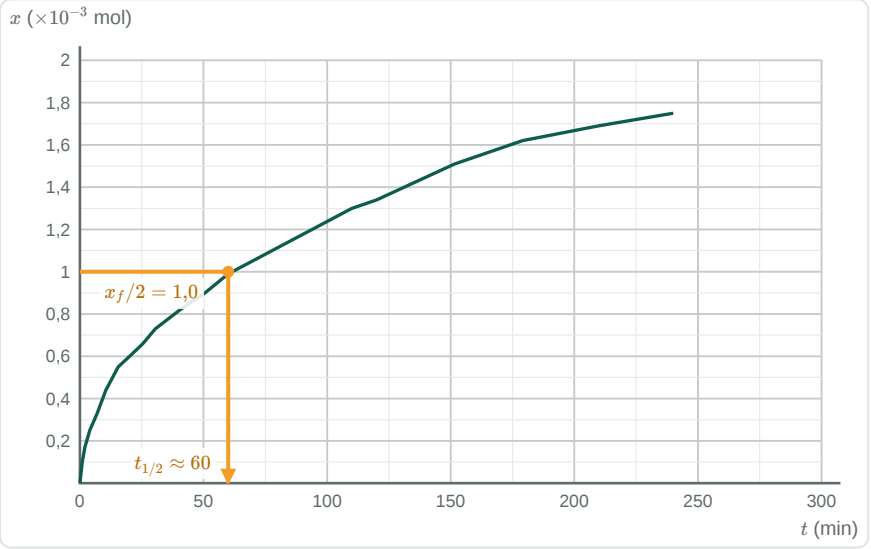
Données utiles $x_f = x_{\max} = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol (2.5) ; figure 2

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

Ici $\frac{x_f}{2} = \frac{2{,}0 \times 10^{-3}}{2} = 1{,}0 \times 10^{-3}$ mol. On cherche sur la figure 2 l'abscisse du point de la courbe d'ordonnée $1{,}0 \times 10^{-3}$ mol.

$t_{1/2} \approx 60$ min

PIÈGE
Prendre la moitié de la durée de l'expérience, ou la moitié de la dernière valeur mesurée ($1{,}75 \times 10^{-3}$ mol) : c'est la moitié de l'avancement final qui compte.



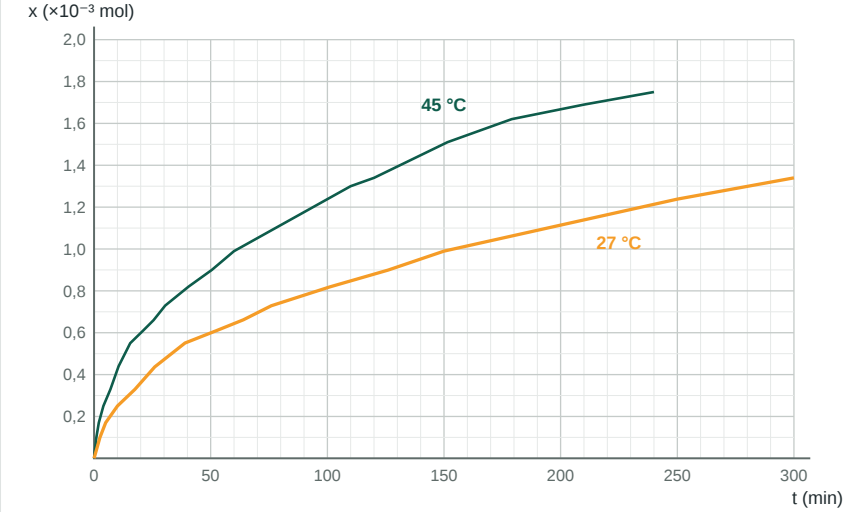
2.6 · Figure 2 : lecture du temps de demi-réaction

2.7 Tracer sur la figure 2 l'allure de la courbe à la température de l'aquarium, 27 °C.

La température est un facteur cinétique : à 27 °C au lieu de 45 °C, la transformation est plus lente. À chaque date, l'avancement est plus faible et $t_{1/2}$ est plus grand. L'état final est inchangé : la courbe tend, plus lentement, vers la même limite $x_f = 2{,}0 \times 10^{-3}$ mol.

Courbe partant de l'origine, située sous la courbe à 45 °C, avec une pente initiale plus faible (tracé orange).

PIÈGE
Tracer une courbe qui plafonne plus bas : la température modifie ici la vitesse, pas l'avancement final.



2.7 · Figure 2 complétée : en orange, l'allure de la courbe à 27 °C

2.8 Expliquer pourquoi, dans les livres d'aquariophilie, on dit que l'aquarium doit être « bien planté ».

Les ions nitrate, issus des ions ammonium, sont nocifs pour les poissons s'ils s'accumulent ; les plantes vertes s'en nourrissent.

Un aquarium riche en plantes consomme les ions nitrate au fur et à mesure de leur formation : leur concentration reste faible et les poissons ne sont pas menacés.