Suivi cinétique d'une décoloration

Bac 2024 Métropole Septembre Jour 2 · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

Q1 Préciser la signification du pictogramme de sécurité associé à la phénolphtaléine. Justifier l'un des critères de choix des conditions expérimentales.

Données utiles pictogramme valable pour le solide ou une solution de concentration supérieure à $3 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; solution utilisée : $1{,}6 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le pictogramme signale un produit **dangereux pour la santé** à long terme : il peut être cancérogène, mutagène ou toxique pour la reproduction (CMR).

La solution de phénolphtaléine du protocole a une concentration de $1{,}6 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, inférieure au seuil de $3 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La solution est choisie assez diluée pour ne plus relever de ce pictogramme : le risque pour l'expérimentateur est réduit.

COMPRENDRE
Le danger d'une espèce dépend de sa concentration. Travailler avec une solution très diluée, en petit volume (0,50 mL), est le premier moyen de limiter le risque chimique.

Q2 Estimer la valeur du pH de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium utilisée dans l'expérience. Commenter.

Données utiles $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$; $c^\circ = 1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HO}^-] = C = 0{,}50\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Produit ionique de l'eau : $K_e = \dfrac{[\text{H}_3\text{O}^+]\,[\text{HO}^-]}{(c^\circ)^2}$.

Comme $[\text{HO}^-] = C$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = \dfrac{K_e\,(c^\circ)^2}{C}$.

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right) = -\log\left(\frac{K_e\,c^\circ}{C}\right)$$

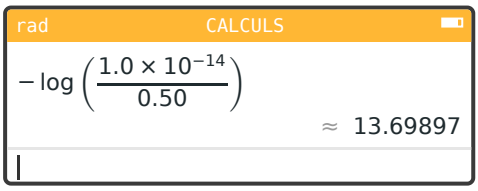
$$\text{pH} = -\log\left(\frac{1{,}0 \times 10^{-14} \times 1{,}0}{0{,}50}\right) = 13{,}7$$

$\text{pH} \approx 13{,}7$: supérieur à 12, le milieu est très basique, ce qui correspond bien aux conditions dans lesquelles P^{2-} se transforme lentement en POH^{3-}.

PIÈGE
Écrire $\text{pH} = -\log C$: on obtiendrait 0,30, un pH acide pour une solution de soude. Il faut passer par K_e pour obtenir $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

COMPRENDRE
« Estimer » : une décimale suffit. À cette concentration, le modèle des solutions diluées devient approximatif, d'où le verbe employé par l'énoncé.

À LA CALCULATRICE



Q3 Montrer que, juste après l'introduction de la solution de phénolphtaléine dans la solution d'hydroxyde de sodium (date $t = 0$), la concentration des ions P^{2-} est $[\text{P}^{2-}]_0 = 2{,}6 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données utiles solution de phénolphtaléine : $C_P = 1{,}6 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_P = 0{,}50$ mL ; solution d'hydroxyde de sodium : $V = 30$ mL

C'est une dilution : la quantité d'ions P^{2-} apportée, $n = C_P\,V_P$, se retrouve dans le volume total $V + V_P$.

$$[\text{P}^{2-}]_0 = \frac{C_P\,V_P}{V + V_P} = \frac{1{,}6 \times 10^{-3} \times 0{,}50}{30 + 0{,}50} = 2{,}6 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[\text{P}^{2-}]_0 = 2{,}6 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, valeur attendue.

PIÈGE
Diviser par 30 mL au lieu de 30,5 mL : le volume du mélange est la somme des deux volumes. Les volumes peuvent rester en mL, car seul leur rapport intervient.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les données ($1{,}6 \times 10^{-3}$; 0,50 ; 30).

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{1.6 \times 10^{-3} \times 0.50}{30 + 0.50} \approx 2.622951 \times 10^{-5}$$

Q4 Expliquer en quoi les résultats expérimentaux de la figure 1 sont compatibles avec l'hypothèse d'une loi de vitesse d'ordre 1.

Une réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à P^{2-} si la vitesse de disparition est proportionnelle à la concentration : $v_{\text{disp}} = k\,[\mathrm{P}^{2-}]$.

Sur la figure 1, les points expérimentaux sont pratiquement alignés sur une droite qui passe par l'origine.

La vitesse de disparition est proportionnelle à $[\mathrm{P}^{2-}]$: les mesures sont compatibles avec un ordre 1.

PIÈGE
Se contenter de « les points sont alignés ». Il faut une droite **passant par l'origine** pour conclure à la proportionnalité ; on le vérifie en prolongeant la droite jusqu'à l'axe.

Q5 Déterminer le coefficient k à l'aide du graphique de la figure 1.

Données utiles équation différentielle : $\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{P}^{2-}]}{\mathrm{d}t} = -k\,[\mathrm{P}^{2-}]$

La vitesse volumique de disparition est $v_{\text{disp}} = -\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{P}^{2-}]}{\mathrm{d}t}$. Avec l'équation différentielle : $v_{\text{disp}} = k\,[\mathrm{P}^{2-}]$.

k est donc le coefficient directeur de la droite moyenne de la figure 1. Cette droite passe par l'origine et par le point M $(1{,}8 \times 10^{-5}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ ;\ 1{,}08 \times 10^{-7}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$:

$$k = \frac{v_{\text{disp}}}{[\mathrm{P}^{2-}]} = \frac{1{,}08 \times 10^{-7}}{1{,}8 \times 10^{-5}} = 6{,}0 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$$

$k = 6{,}0 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$

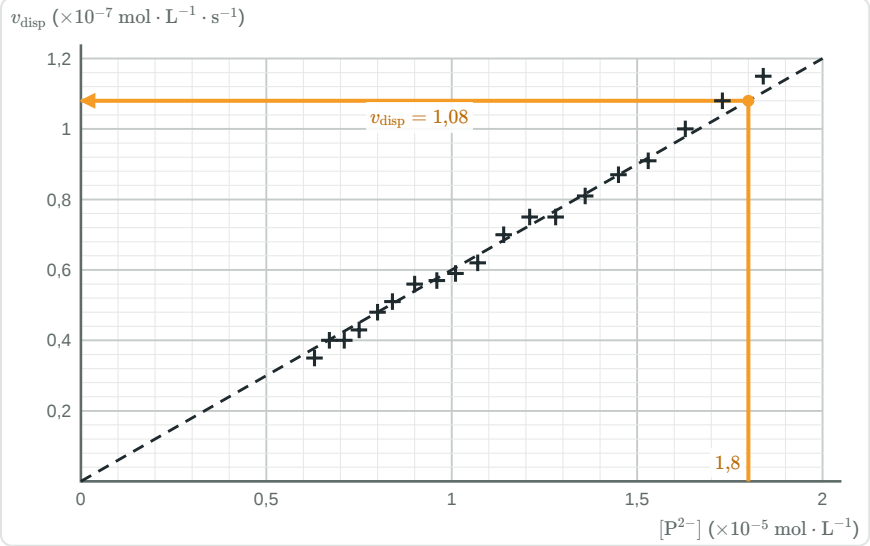
PIÈGE
Oublier l'unité de k : le quotient d'une vitesse en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ par une concentration en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est en s^{-1}.

MÉTHODE
Tracer la droite moyenne à la règle, puis choisir un point **sur la droite**, loin de l'origine, et non un point de mesure. Selon le tracé, une valeur de k entre $5{,}8$ et $6{,}2 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ est acceptable.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{1.08 \times 10^{-7}}{1.8 \times 10^{-5}} \approx 0.006$$



Q5 · Figure 1 du sujet : droite moyenne passant par l'origine et point M choisi sur la droite

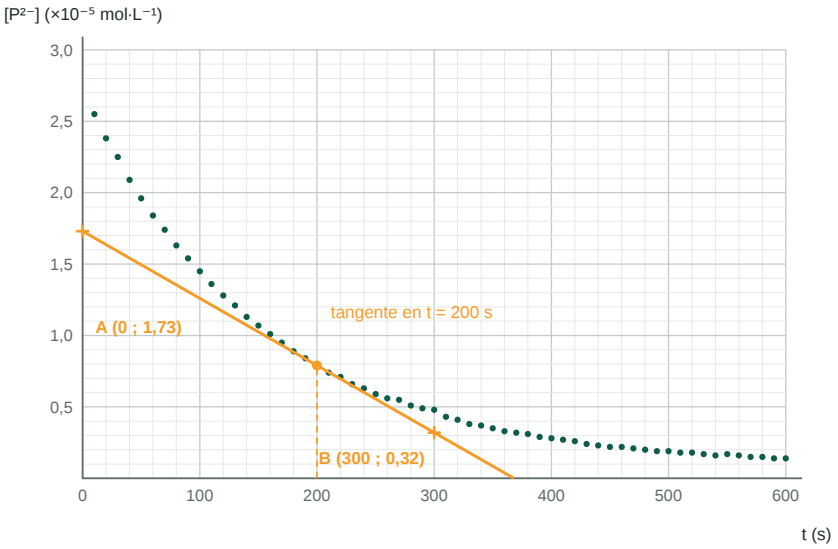
Q6 Déterminer, à l'aide de la figure 2 de l'annexe, la valeur de la vitesse volumique de disparition v_d de la forme P^{2-} à la date $t = 200$ s, en faisant apparaître la construction sur le graphique.

$v_d(t) = -\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{P}^{2-}]}{\mathrm{d}t}$: c'est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date considérée.

On trace la tangente à la courbe au point d'abscisse $t = 200$ s. Elle passe par A $(0\ ;\ 1{,}73 \times 10^{-5})$ et B $(300\ ;\ 0{,}32 \times 10^{-5})$:

$$v_d = -\frac{(0{,}32 - 1{,}73) \times 10^{-5}}{300 - 0} = 4{,}7 \times 10^{-8}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$$

$$\boxed{v_d(200\ \mathrm{s}) \approx 4{,}7 \times 10^{-8}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}}$$



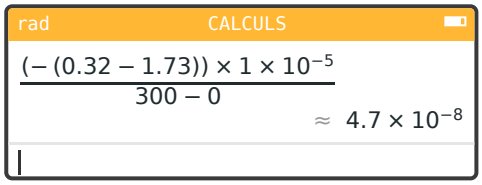
Q6 · Figure 2 de l'annexe : tangente tracée à la date $t = 200$ s

PIÈGE
Calculer $[\mathrm{P}^{2-}](200)/200$: c'est la pente de la corde issue de l'origine, pas celle de la tangente. Oublier le facteur 10^{-5} de l'axe vertical coûte aussi le résultat.

COMPRENDRE
Le tracé d'une tangente est imprécis : toute valeur proche de $5 \times 10^{-8}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}}$ convient. Contrôle : $k\,[\mathrm{P}^{2-}](200) = 6{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}79 \times 10^{-5} \approx 4{,}7 \times 10^{-8}$, même unité.

MÉTHODE
Prendre sur la tangente deux points très éloignés l'un de l'autre, de préférence sur des graduations, pour limiter l'incertitude de lecture.

À LA CALCULATRICE



Q7 Indiquer, en justifiant la réponse, l'évolution de cette vitesse au cours du temps.

Sur la figure 2, la tangente à la courbe est de moins en moins inclinée lorsque t augmente : la valeur absolue de son coefficient directeur diminue et tend vers zéro.

La vitesse volumique de disparition de P^{2-} diminue au cours du temps.

Interprétation : la concentration du réactif P^{2-}, facteur cinétique, diminue ; pour un ordre 1, $v_d = k\,[\mathrm{P}^{2-}]$ décroît avec elle.

PIÈGE
Répondre « la courbe descend donc la vitesse diminue ». La courbe donne la concentration ; la vitesse se lit sur la pente de la tangente, pas sur l'ordonnée.

Q8 Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et estimer sa valeur pour cette transformation chimique, considérée totale.

Données utiles $[\mathrm{P}^{2-}]_0 = 2{,}6 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ (Q3) ; figure 2

Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale.

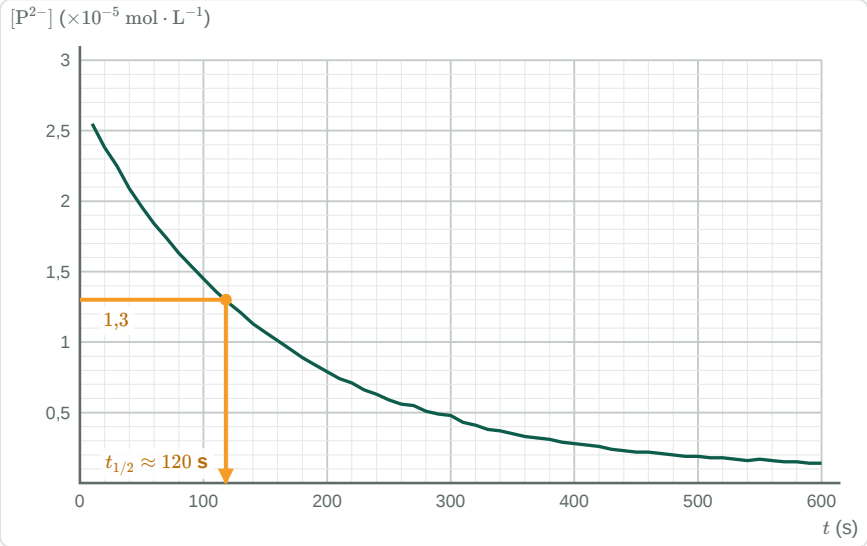
La transformation est totale et P^{2-} est le réactif limitant : à $t_{1/2}$, la moitié des ions P^{2-} a été consommée.

$$[\mathrm{P}^{2-}](t_{1/2}) = \frac{[\mathrm{P}^{2-}]_0}{2} = \frac{2{,}6 \times 10^{-5}}{2} = 1{,}3 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

Sur la figure 2, cette concentration est atteinte à la date :

$$t_{1/2} \approx 120\ \mathrm{s}$$

PIÈGE
Définir $t_{1/2}$ comme « la moitié de la durée de la réaction », ou prendre la moitié de la première valeur lue sur la courbe (à 10 s) au lieu de $[\mathrm{P}^{2-}]_0$.



Q8 · Figure 2 : lecture de $t_{1/2}$ pour $[\mathrm{P}^{2-}] = 1{,}3 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

Q9 Déterminer la relation entre k et $t_{1/2}$.

Données utiles $[\mathrm{P}^{2-}](t) = [\mathrm{P}^{2-}]_0\, e^{-k\,t}$

À la date $t_{1/2}$: $[\mathrm{P}^{2-}](t_{1/2}) = \dfrac{[\mathrm{P}^{2-}]_0}{2}$, soit $[\mathrm{P}^{2-}]_0\, e^{-k\,t_{1/2}} = \dfrac{[\mathrm{P}^{2-}]_0}{2}$.

On simplifie par $[\mathrm{P}^{2-}]_0$: $e^{-k\,t_{1/2}} = \dfrac{1}{2}$.

On prend le logarithme népérien : $-k\,t_{1/2} = \ln\left(\dfrac{1}{2}\right) = -\ln 2$.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

COMPRENDRE
Pour un ordre 1, $t_{1/2}$ ne dépend pas de la concentration initiale : la concentration est divisée par deux à chaque durée $t_{1/2}$, quel que soit l'instant de départ.

Q10 Comparer la valeur de $t_{1/2}$ obtenue avec cette relation à la valeur trouvée à la question Q8. Commenter.

Données utiles $k = 6{,}0 \times 10^{-3}\ \text{s}^{-1}$ (Q5) ; $t_{1/2} \approx 120$ s (Q8)

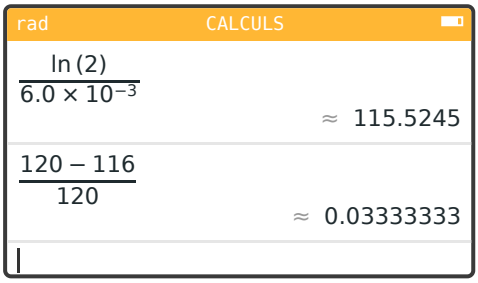
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{6{,}0 \times 10^{-3}} = 1{,}2 \times 10^{2}\ \text{s}$$

Le calcul donne environ 116 s, la lecture graphique 120 s : l'écart relatif est $\frac{120 - 116}{120} \approx 3\ \%$.

$t_{1/2} = 1{,}2 \times 10^{2}$ s : les deux valeurs concordent, aux incertitudes de lecture et de tracé près. Le modèle d'ordre 1 décrit bien cette transformation.

COMPRENDRE
Les deux valeurs viennent de deux exploitations différentes des mesures : la pente de la figure 1 pour k, une lecture sur la figure 2 pour $t_{1/2}$. Leur accord valide la loi exponentielle.

À LA CALCULATRICE



Q11 Commenter la valeur de $t_{1/2}$ obtenue au regard de l'utilisation de la phénolphtaléine comme indicateur coloré de certains titrages de solutions acides.

Données utiles $t_{1/2} \approx 120$ s (Q8 et Q10)

Lors du titrage d'un acide par une solution basique, l'équivalence est repérée par l'apparition de la teinte rose de P^{2-}. Si le milieu devient très basique, cette teinte disparaît peu à peu par formation de POH^{3-}, incolore.

Même avec $[\text{HO}^-] = 0{,}50\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, il faut environ deux minutes pour que la moitié des ions P^{2-} disparaisse : c'est très long devant les quelques secondes nécessaires pour observer le changement de couleur.

La décoloration est assez lente pour ne pas gêner le repérage de l'équivalence, à condition de noter le volume dès l'apparition de la teinte rose persistante.

COMPRENDRE
Juste après l'équivalence, le pH du mélange reste en général inférieur à 12 : la décoloration y est encore plus lente que dans l'expérience étudiée.