L'eau de boisson des poules

Bac 2023 Réunion Jour 1 · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

A.1 Lister le matériel nécessaire à la réalisation du titrage.

- une pipette jaugée de 20,0 mL et sa propipette, pour prélever V_1 ;
- un bécher (ou un erlenmeyer) qui reçoit la prise d'essai ;
- une burette graduée de 25 mL sur son support, remplie de la solution de permanganate de potassium ;
- un agitateur magnétique et son barreau aimanté ;
- des béchers de transvasement, des gants et des lunettes de protection.

Pipette jaugée de 20,0 mL, bécher, burette graduée sur support, agitateur magnétique avec barreau aimanté.

PIÈGE
Prélever V_1 à l'éprouvette graduée : la tolérance $\pm 0{,}05$ mL annoncée impose une pipette jaugée. Pas de pH-mètre ni de conductimètre, le titrage est colorimétrique.

A.2 Écrire les deux demi-équations électroniques qui conduisent à l'équation de la réaction support du titrage.

Données utiles couples $\mathrm{MnO_4^-\,(aq)}$ / $\mathrm{Mn^{2+}\,(aq)}$ et $\mathrm{O_2\,(g)}$ / $\mathrm{H_2O_2\,(aq)}$

L'espèce titrée est le peroxyde d'hydrogène $\mathrm{H_2O_2}$ (le sujet écrit par endroits « peroxyde d'oxygène » : c'est une coquille).

Réduction de l'ion permanganate, à multiplier par 2 :

$$\mathrm{MnO_4^-\,(aq) + 8\,H^+\,(aq) + 5\,e^- = Mn^{2+}\,(aq) + 4\,H_2O\,(l)}$$

Oxydation du peroxyde d'hydrogène, à multiplier par 5 :

$$\mathrm{H_2O_2\,(aq) = O_2\,(g) + 2\,H^+\,(aq) + 2\,e^-}$$

Les 10 électrons cédés sont tous captés ; après simplification de 10 $\mathrm{H^+}$ de chaque côté, on retrouve l'équation du sujet :

$$\mathrm{2\,MnO_4^- + 6\,H^+ + 5\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O + 5\,O_2}$$

PIÈGE
Choisir le couple $\mathrm{H_2O_2}$ / $\mathrm{H_2O}$: ici $\mathrm{H_2O_2}$ est le réducteur, il est oxydé en $\mathrm{O_2}$, comme le montre l'équation du titrage.

MÉTHODE
Pour équilibrer une demi-équation en milieu acide : l'élément principal, puis O avec $\mathrm{H_2O}$, puis H avec $\mathrm{H^+}$, enfin les charges avec les électrons.

A.3 Donner la définition de l'équivalence du titrage et dire comment on la repère expérimentalement.

L'équivalence est l'état du système pour lequel le réactif titré $\mathrm{H_2O_2}$ et le réactif titrant $\mathrm{MnO_4^-}$ ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support : tous deux sont alors entièrement consommés.

Avant l'équivalence, les ions $\mathrm{MnO_4^-}$ versés sont consommés et toutes les autres espèces sont incolores : le mélange reste incolore. Dès que l'équivalence est dépassée, les ions $\mathrm{MnO_4^-}$ ne réagissent plus.

On repère l'équivalence à la première goutte versée qui donne au mélange une teinte violet pâle persistante.

COMPRENDRE
L'ion permanganate est la seule espèce colorée : il sert lui-même d'indicateur de fin de réaction, sans indicateur coloré ajouté.

A.4 Calculer la concentration c_1 en peroxyde d'hydrogène et l'incertitude-type $u(c_1)$ associée.

Données utiles $V_1 = (20{,}00 \pm 0{,}05)$ mL ; $c_0 = (1{,}00 \pm 0{,}04) \times 10^{-3}$ mol · L^{-1} ; $V_{éq} = (6{,}60 \pm 0{,}05)$ mL

À l'équivalence, d'après les nombres stœchiométriques de l'équation :

$$\frac{n(\mathrm{MnO_4^-})_{\text{versé}}}{2} = \frac{n(\mathrm{H_2O_2})_{\text{initial}}}{5} \quad \text{soit} \quad \frac{c_0\,V_{éq}}{2} = \frac{c_1\,V_1}{5}$$

$$c_1 = \frac{5\,c_0\,V_{éq}}{2\,V_1} = \frac{5 \times 1{,}00 \times 10^{-3} \times 6{,}60}{2 \times 20{,}00} = 8{,}25 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\frac{u(c_1)}{c_1} = \sqrt{\left(\frac{0{,}05}{6{,}60}\right)^2 + \left(\frac{0{,}05}{20{,}00}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{1{,}00}\right)^2} = 0{,}041$$

$u(c_1) = 8{,}25 \times 10^{-4} \times 0{,}041 = 3{,}4 \times 10^{-5}$ mol · L^{-1}.

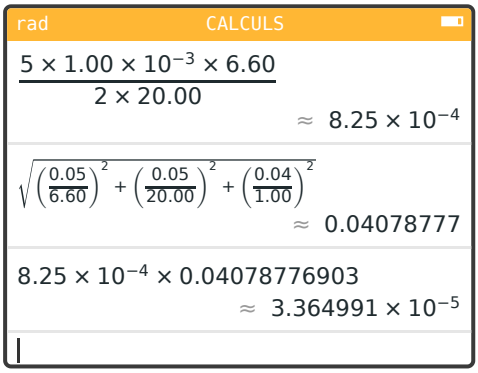
On garde un seul chiffre significatif pour l'incertitude, en arrondissant par excès : $u(c_1) = 0{,}4 \times 10^{-4}$ mol · L^{-1}.

$$c_1 = (8{,}3 \pm 0{,}4) \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

PIÈGE
Écrire $c_0 V_{éq} = c_1 V_1$ en oubliant les nombres stœchiométriques 2 et 5. Les volumes peuvent rester en mL, à condition que ce soit le cas des deux.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : l'incertitude s'écrit avec un chiffre, puis le résultat s'arrête au même rang qu'elle, ici $0{,}1 \times 10^{-4}$. C'est c_0, connue à 4 % près, qui domine largement l'incertitude.

À LA CALCULATRICE



A.5 Dire laquelle des deux normes, 1 ou 2, a été appliquée par l'éleveur.

Données utiles $c_1 = 8{,}25 \times 10^{-4}$ mol · L^{-1} (A.4) ; $M(\mathrm{H_2O_2}) = 34{,}0$ g · mol^{-1} ; oxydosane : 248 g · L^{-1} ; norme 1 : 100 mL à 200 mL pour 1000 L ; norme 2 : 2,00 L pour 100 L

Concentration en masse de l'eau de boisson : $c_{m1} = c_1 \times M = 8{,}25 \times 10^{-4} \times 34{,}0 = 2{,}8 \times 10^{-2}$ g · L^{-1}.

Chaque norme est une dilution, au cours de laquelle la masse de $\mathrm{H_2O_2}$ se conserve : $c_{\text{fille}} = \dfrac{c_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}}}{V_{\text{fille}}}$.

- Norme 1 : de $\dfrac{248 \times 0{,}100}{1000} = 2{,}48 \times 10^{-2}$ g · L^{-1} à $\dfrac{248 \times 0{,}200}{1000} = 4{,}96 \times 10^{-2}$ g · L^{-1}.
- Norme 2 : $\dfrac{248 \times 2{,}00}{100} = 4{,}96$ g · L^{-1}.

La valeur mesurée est comprise entre les deux bornes de la norme 1 et elle est près de 180 fois plus faible que celle de la norme 2.

$2{,}48 \times 10^{-2} < 2{,}8 \times 10^{-2} < 4{,}96 \times 10^{-2}$ g · L^{-1} : l'éleveur a suivi la norme 1.

PIÈGE
Comparer c_1, en mol · L^{-1}, aux valeurs du fabricant, en g · L^{-1}. Il faut d'abord tout exprimer dans la même grandeur.

COMPRENDRE
La mesure correspond à environ 113 mL d'oxydosane pour 1000 L. C'est cohérent : il y a des poules dans l'élevage, donc pas de vide sanitaire.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$8.25 \times 10^{-4} \times 34.0 \approx 0.02805$

$\frac{248 \times 0.100}{1000} \approx 0.0248$

$\frac{248 \times 0.200}{1000} \approx 0.0496$

$\frac{248 \times 2.00}{100} \approx 4.96$

$\frac{4.96}{0.02805} \approx 176.8271$

A.6 Justifier la conservation du bidon ouvert dans un endroit sombre et frais.

Le peroxyde d'hydrogène se dismute spontanément : $2\,H_2O_2\,(aq) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l) + O_2\,(g)$. Cette transformation lente fait diminuer peu à peu la concentration en H_2O_2, donc le pouvoir désinfectant du produit.

La température est un facteur cinétique : au frais, la dismutation est encore plus lente. La lumière accélère cette réaction : à l'obscurité, on évite cette accélération.

Un endroit sombre et frais ralentit la dismutation de H_2O_2 : la concentration reste suffisante pour désinfecter pendant environ un mois.

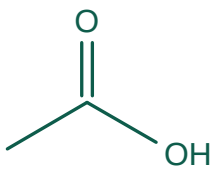
COMPRENDRE
La réaction est ralentie, pas arrêtée : c'est pourquoi le fabricant limite la conservation à un mois, délai au-delà duquel trop de H_2O_2 a disparu.

B.1.1 Donner la formule topologique de l'acide acétique.

L'acide acétique $C_2H_4O_2$ a pour formule semi-développée CH_3-COOH : une chaîne de deux atomes de carbone, le second portant un atome O par double liaison et un groupe OH.

Formule topologique : voir la figure (un seul trait pour la chaîne carbonée, O en double liaison et OH sur le même carbone).

PIÈGE
Dessiner un zigzag à deux traits pour la chaîne carbonée : cela ferait trois atomes de carbone, donc l'acide propanoïque. Les H liés aux carbones ne s'écrivent pas, celui du groupe OH s'écrit.



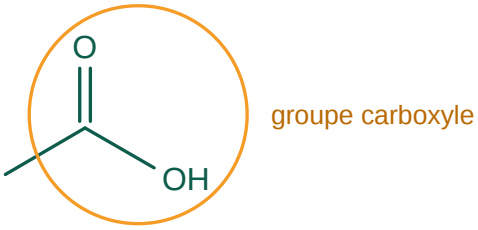
B.1.1 · Formule topologique de l'acide acétique

B.1.2 Entourer le groupe fonctionnel de la molécule et nommer la famille correspondante.

Le groupe caractéristique est le groupe carboxyle $-\mathrm{COOH}$: l'atome de carbone, l'atome d'oxygène doublement lié et le groupe hydroxyle OH (entouré sur la figure).

Groupe carboxyle : la molécule appartient à la famille des acides carboxyliques.

PIÈGE
N'entourer que le groupe OH (on lirait un alcool) ou que la double liaison $\mathrm{C{=}O}$: le groupe carboxyle réunit les deux sur le même atome de carbone.



B.1.2 · Groupe carboxyle entouré

B.1.3 Nommer l'acide acétique selon la nomenclature internationale.

La chaîne carbonée compte deux atomes de carbone (radical « éthan- ») et la molécule est un acide carboxylique (« acide …oïque »).

L'acide acétique se nomme acide éthanoïque.

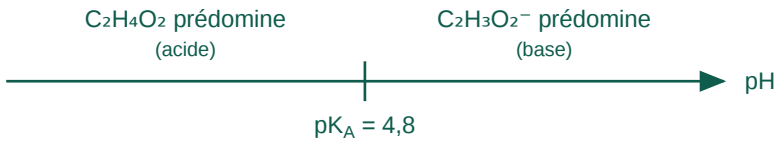
B.2.1 Tracer le diagramme de prédominance du couple $\mathrm{C_2H_4O_2\,(aq)}$ / $\mathrm{C_2H_3O_2^-\,(aq)}$.

Données utiles $pK_A = 4{,}8$

Sur un axe gradué en pH, la frontière se place à $pH = pK_A = 4{,}8$. L'acide $\mathrm{C_2H_4O_2}$ prédomine pour $pH < 4{,}8$ et sa base conjuguée $\mathrm{C_2H_3O_2^-}$ pour $pH > 4{,}8$; à $pH = 4{,}8$, les deux concentrations sont égales.

Diagramme de prédominance : voir la figure (acide à gauche de $pK_A = 4{,}8$, base à droite).

PIÈGE
Inverser les deux domaines : la forme acide est toujours du côté des pH faibles.



B.2.1 · Diagramme de prédominance du couple acide acétique / ion acétate

B.2.2 Donner l'expression de la constante d'acidité K_A du couple $\mathrm{C_2H_4O_2\,(aq)}$ / $\mathrm{C_2H_3O_2^-\,(aq)}$.

K_A est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau ; l'eau, solvant, n'y figure pas.

$$K_A = \frac{[\mathrm{C_2H_3O_2^-}]_{\text{éq}} \times [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{C_2H_4O_2}]_{\text{éq}} \times c^0} \text{ avec } c^0 = 1{,}0\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

COMPRENDRE
La concentration standard c^0 rend K_A sans unité. Les concentrations sont celles de l'état d'équilibre, pas les concentrations apportées.

B.2.3 En partant de l'expression de K_A, retrouver la relation $pH = pK_A + \log\left(\frac{[C_2H_3O_2^-]}{[C_2H_4O_2]}\right)$.

On écrit $K_A = \frac{[H_3O^+]}{c^0} \times \frac{[C_2H_3O_2^-]}{[C_2H_4O_2]}$ et on prend l'opposé du logarithme décimal, avec $\log(a \times b) = \log a + \log b$:

$$-\log K_A = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right) - \log\left(\frac{[C_2H_3O_2^-]}{[C_2H_4O_2]}\right)$$

Or $pK_A = -\log K_A$ et $pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^0}\right)$, donc $pK_A = pH - \log\left(\frac{[C_2H_3O_2^-]}{[C_2H_4O_2]}\right)$.

$$\boxed{pH = pK_A + \log\left(\frac{[C_2H_3O_2^-]}{[C_2H_4O_2]}\right)}$$

PIÈGE
Une erreur de signe en passant au logarithme : le rapport reste dans le sens base sur acide et son logarithme s'ajoute à pK_A.

B.2.4 Calculer le pH réel de la solution d'acide acétique et dire si le particulier respecte la norme d'acidification.

Données utiles $c_3 = 1{,}60 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $pK_A = 4{,}8$; pH attendu : environ 6 (entre 5,5 et 6,5)

D'après l'équation de la réaction, il se forme autant d'ions $C_2H_3O_2^-$ que d'ions H_3O^+. En notant $h = [H_3O^+]_{éq}$ (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) : $[C_2H_3O_2^-]_{éq} = h$ et $[C_2H_4O_2]_{éq} = c_3 - h$.

Avec $c^0 = 1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $K_A = \frac{h^2}{c_3 - h}$, soit $h^2 + K_A\, h - K_A\, c_3 = 0$, où $K_A = 10^{-4{,}8} = 1{,}58 \times 10^{-5}$.

Discriminant : $\Delta = K_A^2 + 4\, K_A\, c_3 = 1{,}02 \times 10^{-7} > 0$. Seule la racine positive convient :

$$h = \frac{-K_A + \sqrt{\Delta}}{2} = 1{,}5 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = -\log\left(\frac{h}{c^0}\right) = -\log(1{,}5 \times 10^{-4}) = 3{,}8$$

$pH = 3{,}8$, bien inférieur à 6 : l'eau est trop acide, le particulier ne respecte pas la norme.

PIÈGE
Écrire $pH = -\log c_3 = 2{,}8$: ce serait vrai pour un acide fort. Ici moins de 10 % des molécules d'acide ont réagi avec l'eau.

COMPRENDRE
Vérification : $3{,}8 < pK_A$, la forme acide prédomine bien. Le pH garde un seul chiffre après la virgule, comme le pK_A donné.

MÉTHODE
pH d'un acide faible de concentration apportée c : poser $h = [H_3O^+]$, écrire $K_A = \frac{h^2}{c - h}$, résoudre l'équation du second degré, garder la racine positive.

À LA CALCULATRICE

