

EXERCICE III. ÉTUDE D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE (4 points)

Au cours d'une séance de travaux pratiques, un professeur propose à ses élèves de déterminer la valeur du taux d'avancement final d'une transformation en effectuant une mesure pH-métrique et une mesure conductimétrique.

1. Solution de départ

Une solution commerciale, notée S_0 , d'un acide AH porte les indications suivantes :

	Acide AH $c_0 = 17,5 \text{ mol.L}^{-1}$ R36/R38 : Irritant pour la peau et les yeux R37 : Irritant pour les voies respiratoires
---	---

Pour la suite, et tant qu'il n'aura pas été identifié, l'acide contenu dans la bouteille sera noté AH et sa base conjuguée A^- .

- 1.1. Donner la définition d'une espèce acide au sens de Brönsted.
- 1.2. Quelles précautions doit-on prendre pour manipuler ce produit ?

2. Accès à la valeur du taux d'avancement final par une mesure pH-métrique

Dans une fiole jaugée de volume $V = 500,0 \text{ mL}$, partiellement remplie d'eau distillée, le professeur verse avec précautions $1,00 \text{ mL}$ de la solution S_0 d'acide AH, puis il complète jusqu'au trait de jauge. La solution obtenue est notée S_1 .

- 2.1. Déterminer la valeur de c_1 , concentration molaire en soluté apporté de la solution S_1 .
- 2.2. Compléter la ligne 1 du tableau d'avancement donné en **annexe figure 2 page 8 (à rendre avec la copie)** en écrivant l'équation de la réaction acido-basique entre l'acide AH et l'eau.
- 2.3. On note x l'avancement de la réaction. Compléter les lignes 2, 3, 4 et 5 du tableau d'avancement donné en **annexe figure 2 page 8 (à rendre avec la copie)** en fonction de c_1 , V , x , x_{max} ou x_f .
- 2.4. Déterminer la valeur de l'avancement maximal de la réaction noté x_{max} en considérant la transformation comme totale.

Les élèves, après avoir étalonné un pH-mètre, mesurent le pH de la solution S_1 : ils obtiennent $\text{pH} = 3,1$.

- 2.5. Quelle est la valeur de la concentration finale en ions oxonium $\left[\text{H}_3\text{O}^+ \right]_{1,f}$? En déduire la valeur de l'avancement final de la réaction noté x_{1f} .
- 2.6. La transformation associée à la réaction de l'acide AH sur l'eau est-elle totale ou limitée ? Justifier.
- 2.7. Donner la définition du taux d'avancement final d'une transformation chimique.
- 2.8. Calculer la valeur du taux d'avancement final τ_1 de la transformation associée à la réaction de l'acide AH sur l'eau.

Sur leur énoncé de TP, les élèves ont à leur disposition quelques valeurs du taux d'avancement final de la réaction d'un acide sur l'eau pour des solutions de même concentration c_1 .

Acide contenu dans la solution	Valeur du taux d'avancement final
Acide méthanoïque HCOOH	0,072
Acide éthanoïque CH ₃ COOH	0,023
Acide propanoïque CH ₃ CH ₂ COOH	0,018

2.9. Identifier l'acide contenu dans la solution S_0 .

3. Accès à la valeur du taux d'avancement final par une mesure conductimétrique

Dans la seconde partie de la séance, le professeur donne une solution aqueuse S_2 de l'acide précédent à la concentration $c_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les élèves procèdent à une mesure conductimétrique sur un volume V_2 de cette solution : ils trouvent une conductivité de valeur $\sigma_2 = 1,07 \times 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$.

La réaction support de cette étude est toujours la réaction de l'acide AH sur l'eau écrite à la question 2.2.

On rappelle que la conductivité σ d'une solution s'exprime selon la loi : $\sigma = \sum_i \lambda_i [X_i]$

où $[X_i]$ représente la concentration molaire d'une espèce ionique exprimée en mol.m^{-3} et λ_i la conductivité molaire ionique de cette espèce exprimée en $\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

On donne les valeurs des conductivités molaires ioniques des ions suivants :

$$\lambda_{A^-} = 4,1 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

3.1. Donner l'expression de la conductivité σ_2 en fonction des concentrations molaires ioniques $[\text{H}_3\text{O}^+]_{2,f}$ et $[\text{A}^-]_{2,f}$. On négligera la contribution des ions hydroxyde $[\text{HO}^-]$.

3.2. En déduire l'expression de σ_2 en fonction de la concentration finale en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]_{2,f}$ dans la solution S_2 et des conductivités molaires ioniques λ_{A^-} et $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$.

3.3. Calculer la valeur de la concentration finale exprimée en mol.L^{-1} en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]_{2,f}$ dans la solution S_2 .

On admet que le taux d'avancement final τ_2 de la transformation étudiée est donné par l'expression

$$\text{suivante : } \tau_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{2,f}}{c_2}.$$

3.4. Calculer la valeur du taux d'avancement final τ_2 pour la transformation chimique entre l'acide AH et l'eau à la concentration c_2 .

3.5. La valeur de τ_2 est-elle égale ou différente de celle de τ_1 calculée à la question 2.8. ? Ce résultat était-il prévisible ? Expliquer.

ANNEXE DE L'EXERCICE I (À RENDRE AVEC LA COPIE)

Question 1.1.

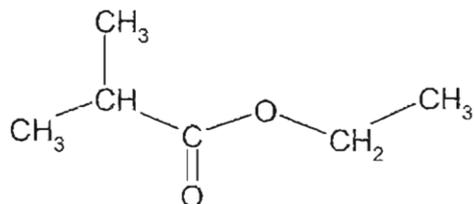


Figure 1

ANNEXE DE L'EXERCICE III (À RENDRE AVEC LA COPIE)

Questions 2.2. et 2.3.

Ligne 1	équation de la réaction	AH(aq) + H ₂ O(λ) = +				
	État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (en mol)			
Ligne 2	État initial	0				
Ligne 3	En cours de transformation	x				
Ligne 4	Etat final	x _f				
Ligne 5	Etat maximal	x _{max}				

Figure 2

EXERCICE I : L'ACIDE ÉTHANOÏQUE (6,5 points)

Connu depuis l'Antiquité, le vinaigre (de "vin" et "aigre") résulte de la fermentation du vin ou d'un autre liquide alcoolisé : c'est une solution aqueuse acide car riche en acide éthanoïque.

L'acide éthanoïque est également un réactif de nombreuses synthèses organiques.

Données :

Acide éthanoïque (ou acétique) :

- formule chimique : $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$;
- masse molaire moléculaire : $60,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- pK_A du couple (acide éthanoïque/ion éthanoate) : 4,8.

Le titre (ou l'acidité) d'un vinaigre est donné en degré (°) :

$1,00^\circ$ correspond à $1,00 \text{ g}$ d'acide acétique pur pour 100 g de vinaigre.

La masse volumique du vinaigre ρ vaut $1010 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le produit ionique de l'eau a pour valeur $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les trois parties de l'exercice sont indépendantes.

1. La solution d'acide éthanoïque

On prépare un volume $V = 1,00 \text{ L}$ d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration molaire en soluté apporté $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Son pH est égal à 2,9.

1.1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau.

1.2. Tracer le diagramme de prédominance du couple acide éthanoïque/ion éthanoate. Quelle espèce prédomine dans la solution ?

1.3. Quotient de réaction à l'équilibre

1.3.1. Compléter le tableau d'évolution du document 1 donné sur **l'annexe I à rendre avec la copie.**

1.3.2. Donner l'expression du quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,\text{éq}}$ associé à l'équation précédente.

Montrer que l'on a aussi $Q_{r,\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}^2}{V(CV - x_{\text{éq}})}$ où $x_{\text{éq}}$ est l'avancement à l'équilibre.

1.3.3. Comment s'exprime $x_{\text{éq}}$ en fonction du pH ?

1.3.4. Calculer $Q_{r,\text{éq}}$.

À quelle grandeur caractéristique du couple acide éthanoïque/ion éthanoate s'identifie-t-il ? Vérifier que la valeur obtenue est en accord avec une donnée de l'exercice.

1.4. Définir et calculer le taux d'avancement final τ .

La transformation est-elle totale ?

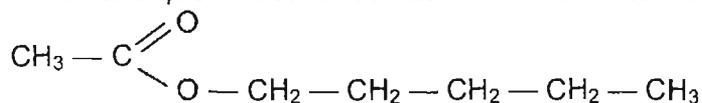
2. Étude d'un vinaigre

Un vinaigre d'alcool titrant 7,5° et un vinaigre de vin titrant 6,0° ont été versés dans deux flacons non étiquetés. On cherche à les identifier par des mesures pH-métriques.

- 2.1. Préciser, par un raisonnement sans application numérique, quel est le vinaigre de plus faible pH.
- 2.2. On choisit de réaliser un dosage pH-métrique de l'un des deux vinaigres par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$).
 - 2.2.1. Écrire l'équation de la réaction support du dosage.
 - 2.2.2. Calculer la constante d'équilibre K associée à l'équation de cette réaction.
 - 2.2.3. On peut conclure à partir de la valeur de la constante d'équilibre K précédente que la réaction est totale. Quelle autre caractéristique, cette réaction doit-elle posséder pour servir de support à un dosage ?
- 2.3. On dilue l'un des deux vinaigres de concentration initiale C_0 d'un facteur 10. La concentration de la solution diluée est notée C_A . Décrire la préparation de 50,0 mL de vinaigre dilué en précisant la verrerie utilisée.
- 2.4. On dose un volume V_A égal à 10,0 mL de vinaigre dilué auquel on a ajouté environ 20 mL d'eau distillée. La concentration C_B de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium est de $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La courbe expérimentale est donnée sur le document 2 de **l'annexe I à rendre avec la copie**.
 - 2.4.1. Pourquoi rajoute-t-on de l'eau distillée ? Cet ajout modifie-t-il le volume V_E versé à l'équivalence ?
 - 2.4.2. Déterminer le volume V_E et le pH à l'équivalence en utilisant le graphique.
 - 2.4.3. En déduire les concentrations molaires C_A du vinaigre dilué et C_0 du vinaigre étudié.
 - 2.4.4. En déduire le titre t_A de ce vinaigre. Conclure sur la nature du vinaigre.

3. Synthèse d'un ester

On souhaite synthétiser un ester à l'odeur de poire, l'éthanoate de pentyle, à l'aide de l'acide éthanóïque et d'un alcool. La formule de l'ester est donnée ci-dessous :



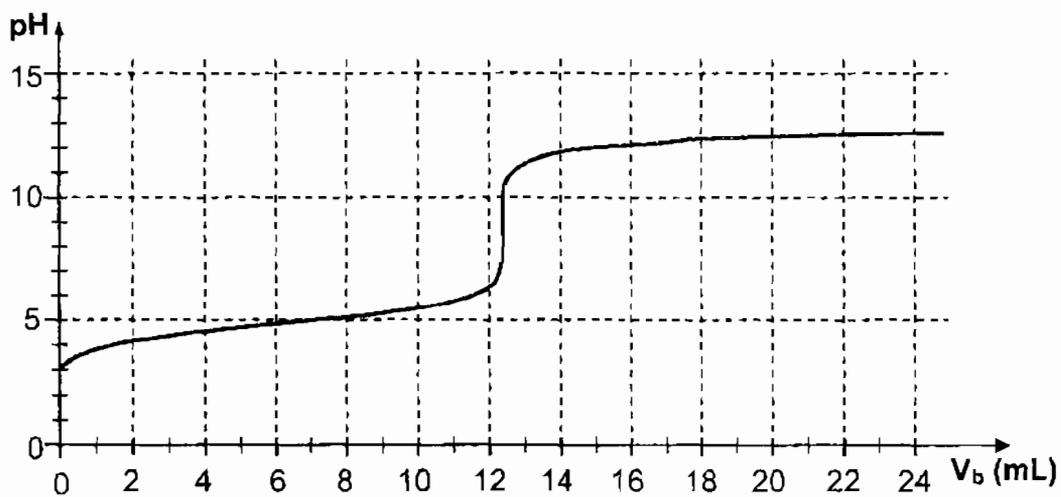
- 3.1. Écrire l'équation de la réaction et préciser les noms des réactifs.
- 3.2. Quelles sont les caractéristiques de cette transformation ?
- 3.3. On utilise pour la synthèse le montage schématisé sur le document 3 de **l'annexe I à rendre avec la copie**.
Comment s'appelle ce montage ? Compléter la légende.

ANNEXE I À RENDRE AVEC LA COPIE : L'ACIDE ÉTHANOÏQUE

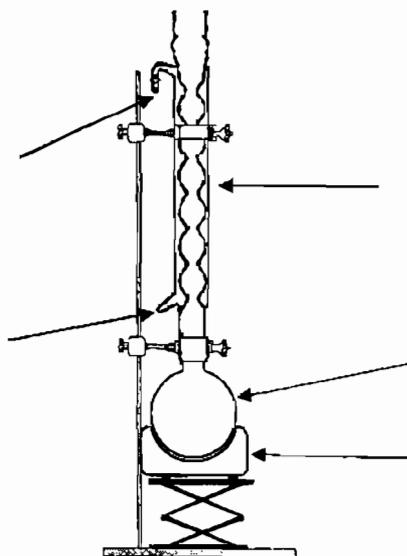
Document 1

Équation chimique					
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$				
État intermédiaire	x				
État final	$x_{\text{éq}}$				

Document 2



Document 3



EXERCICE 1 : L'EAU, ne la gaspillez pas (6,5 points)

L'eau, bien précieux qui peut se faire rare dans de nombreuses régions, est essentielle dans différents domaines comme par exemple :

- en biologie : l'eau est le principal constituant des tissus animaux et végétaux.
- dans l'industrie : l'eau se prête à des applications nombreuses et variées. (solvant, agent de lavage et de réfrigération, matière première).

1. L'eau, en tant que boisson :

Les indications portées sur une bouteille d'eau minérale sont les suivantes :

Minéralisation en mg/L	
Calcium Ca^{2+} : 555	Magnésium Mg^{2+} : 110
Sodium Na^+ : 14	Hydrogénocarbonate HCO_3^- : 403
résidu sec à 180°C : 1850	
pH = 7,0	

Données : $\text{pK}_{A1}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$ $\text{pK}_{A2}(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,3$
masse molaire de HCO_3^- : $61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1.1. L'ion hydrogénocarbonate :

- 1.1.1. Écrire les demi-équations acido-basiques qui sont associées à l'ion hydrogénocarbonate.
- 1.1.2. Sur un axe gradué en pH, placer les valeurs des pK_A . Préciser les domaines de prédominance des espèces acides et basiques des couples auxquels appartient l'ion hydrogénocarbonate.
- 1.1.3. Justifier que l'ion hydrogénocarbonate est l'espèce prédominante dans cette eau minérale.

1.2. Teneur en ion hydrogénocarbonate :

On prélève un volume $V_1 = 20 \text{ mL}$ d'eau minérale auquel est additionnée progressivement une solution d'acide chlorhydrique ayant une concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.2.1. La réaction chimique qui se produit, s'écrit :



- 1.2.1.1. Exprimer le quotient de réaction Q_r associé à la transformation chimique.
- 1.2.1.2. Montrer que dans l'état d'équilibre, la valeur particulière du quotient de réaction est $Q_{r,\text{eq}} = K = 2,5 \times 10^6$.
Cette valeur dépend-elle de la composition initiale du système chimique ?
- 1.2.1.3. Préciser, sans calcul, la valeur que doit avoir le taux d'avancement à l'équilibre, si on veut utiliser la réaction chimique (I) pour le dosage des ions hydrogénocarbonate. Justifier la réponse.

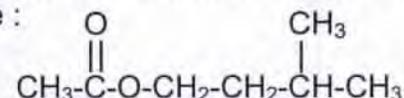
- 1.2.2. Sur la figure de l'annexe 1** sont indiqués les points expérimentaux du dosage, obtenus par suivi pH-métrique.
- 1.2.2.1.** En s'appuyant sur l'équation de réaction (I), définir l'équivalence lors du dosage des ions hydrogénocarbonate.
- 1.2.2.2.** Déterminer les coordonnées du point d'équivalence.
- 1.2.2.3.** Calculer la concentration en ions hydrogénocarbonate dans cette eau minérale. La comparer avec l'indication portée sur l'étiquette.
- 1.2.2.4.** Le dosage des ions hydrogénocarbonate peut-il être réalisé par colorimétrie en utilisant un indicateur coloré ? Justifier et choisir l'indicateur le plus approprié dans la liste des indicateurs cités dans l'annexe 1.

2. L'eau en chimie organique :

2.1. Les esters, des molécules odorantes :

Les esters et les produits de leur hydrolyse sont des espèces chimiques très répandues dans la nature.

L'acétate d'isoamyle est l'un des esters à odeur fruitée contenus dans les bananes. Sa formule semi-développée est la suivante :



La synthèse de l'acétate d'isoamyle est réalisée dans l'industrie chimique afin de préparer certains arômes alimentaires. Sa préparation peut être faite à partir des deux réactifs : l'acide éthanóique (ou acide acétique) et le 3-méthylbutan-1-ol (ou alcool isoamylique).

Écrire les formules semi-développées des deux réactifs cités.

2.2. Hydrolyse des esters :

Dans un montage à reflux, on introduit 6,5 g d'acétate d'isoamyle et 0,90 g d'eau. Le mélange réactionnel est chauffé pendant une heure à 75°C environ.

- 2.2.1.** Écrire l'équation de la réaction produite.
- 2.2.2.** Calculer les quantités initiales d'ester et d'eau introduites dans le mélange réactionnel.
- 2.2.3.** Le quotient de réaction à l'équilibre pour cette réaction est $Q_{r,eq} = 0,25$. Calculer le quotient de réaction initial et déduire le sens d'évolution du système chimique.
- 2.2.4.** Compléter le tableau d'avancement sur l'annexe 1 à rendre avec la copie et déterminer l'avancement quand la transformation a atteint son état d'équilibre.

2.3. Influence des conditions initiales :

L'hydrolyse d'un ester est une réaction limitée.

Lorsque l'état d'équilibre est atteint à 75°C, la quantité de matière d'ester non hydrolysée est égale à $3,3 \times 10^{-2}$ mol. Préciser s'il reste la même quantité de matière d'ester à l'équilibre dans les conditions suivantes :

- 2.3.1.** les quantités initiales d'ester et d'eau sont identiques à celles de la question 2.2. , la température est égale à 95°C ;
- 2.3.2.** la quantité initiale d'ester est identique, on introduit dans le mélange initial 100 mL d'eau, la température est égale à 75°C. Justifier les réponses.

ANNEXE 1 À RENDRE AVEC LA COPIE

Dosage pH-métrique de l'eau minérale :

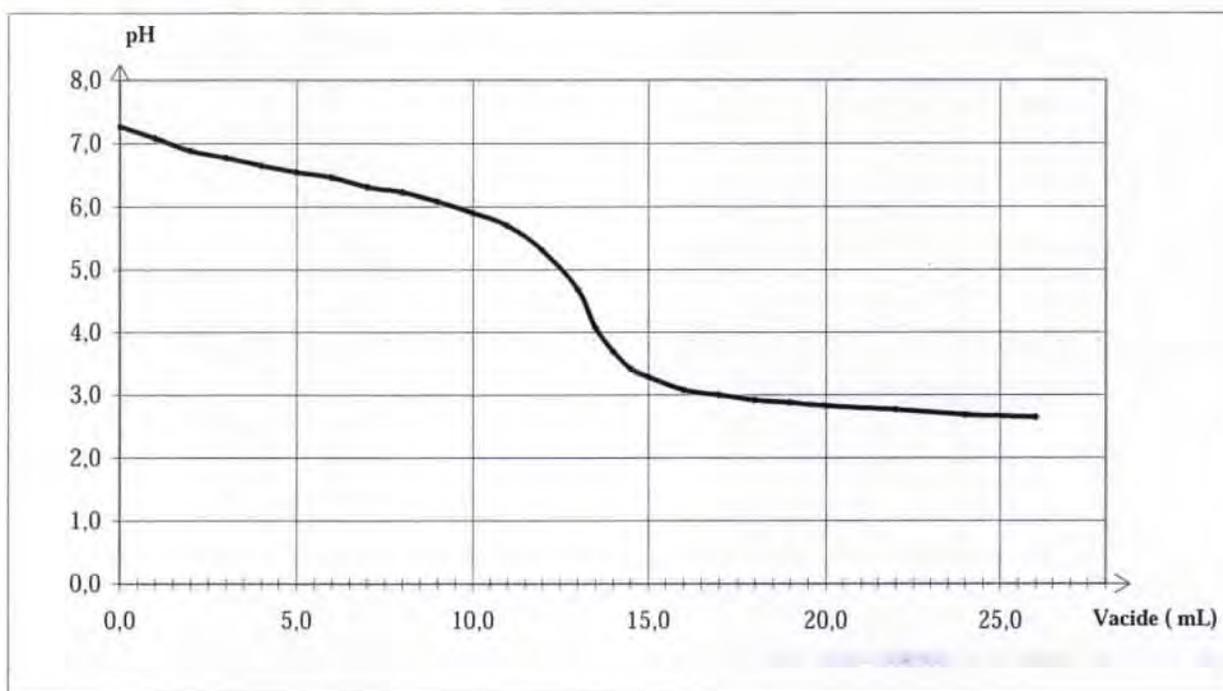


Tableau des indicateurs colorés :

Indicateur coloré	Zone de virage
Vert de bromocrésol	Jaune 3,8 - 5,4 bleu
Bleu de bromothymol	Jaune 6,0 - 7,6 bleu
Phénolphtaléïne	Incolore 8,2 - 10,0 rose

Tableau d'avancement :

Équation chimique		Ester + eau = acide carboxylique + alcool			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	0				
État au cours de la transformation	x				
État final si la transformation est totale	x_{\max}				
État final réel	x_f				