

1. Étude des conditions initiales

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

Ce pictogramme indique que la phénolphtaléine est dangereuse pour la santé.

Il signifie C.M.R. (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique).

(pour les professeurs voir la remarque en fin de correction)

La solution de phénolphtaléine possède une concentration de $1,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ inférieure à $3 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ afin de réduire le risque chimique.



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

$$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^0} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HO}^-] \text{ donc } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]}$$

$$\text{pH} = -\log \left(\frac{K_e}{[\text{HO}^-]} \right) = -\log \left(\frac{K_e}{C} \right)$$

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

$$-\log \left(\frac{1\text{E-14}}{0.5} \right)$$

$$1.369897\text{E}1$$

Remarque : en toute rigueur, on ne devrait garder que deux chiffres significatifs $\text{pH} = 14$.

Cette solution est très basique, ce qui permettra bien d'étudier la cinétique de la réaction de décoloration.

Q3. Montrer que, une fois que la solution de phénolphtaléine a été introduite dans la solution d'hydroxyde de sodium à la date $t = 0$, la concentration des ions P^{2-} est $[\text{P}^{2-}]_0 = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$[\text{P}^{2-}]_0 = \frac{n_{\text{P}^{2-}}}{V + V_0} = \frac{C_{\text{P}^{2-}} \times V_0}{V + V_0}$$

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

2. Étude cinétique de la décoloration

On fait l'hypothèse que l'évolution de la concentration suit une loi de vitesse d'ordre 1.

Q4. Expliquer en quoi les résultats expérimentaux donnés en figure 1 sont compatibles avec cette hypothèse.

Pour une loi de vitesse d'ordre 1, la vitesse de disparition est proportionnelle à la concentration.

Or la courbe représentative de la vitesse de disparition en fonction de la concentration ressemble à une droite passant par l'origine. Ce qui est modélisable par une fonction linéaire et qui traduit bien la proportionnalité attendue.

Dans ce cadre, la concentration en ions P^{2-} à l'instant t , notée $[P^{2-}](t)$, est régie par l'équation différentielle : $\frac{d[P^{2-}](t)}{dt} = -k.[P^{2-}](t)$

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

Par définition la vitesse de disparition est égale à $v_{\text{disp}} = -\frac{d[P^{2-}](t)}{dt}$.

L'équation différentielle est $\frac{d[P^{2-}](t)}{dt} = -k.[P^{2-}](t)$,

que l'on peut aussi écrire $-\frac{d[P^{2-}](t)}{dt} = k.[P^{2-}](t)$ ou encore $v_{\text{disp}} = k.[P^{2-}](t)$.

Ainsi k est le coefficient de proportionnalité entre v_{disp} et $[P^{2-}]$. Il est égal au coefficient directeur de la droite modélisant la courbe v_{disp} .

On trace la droite moyenne.

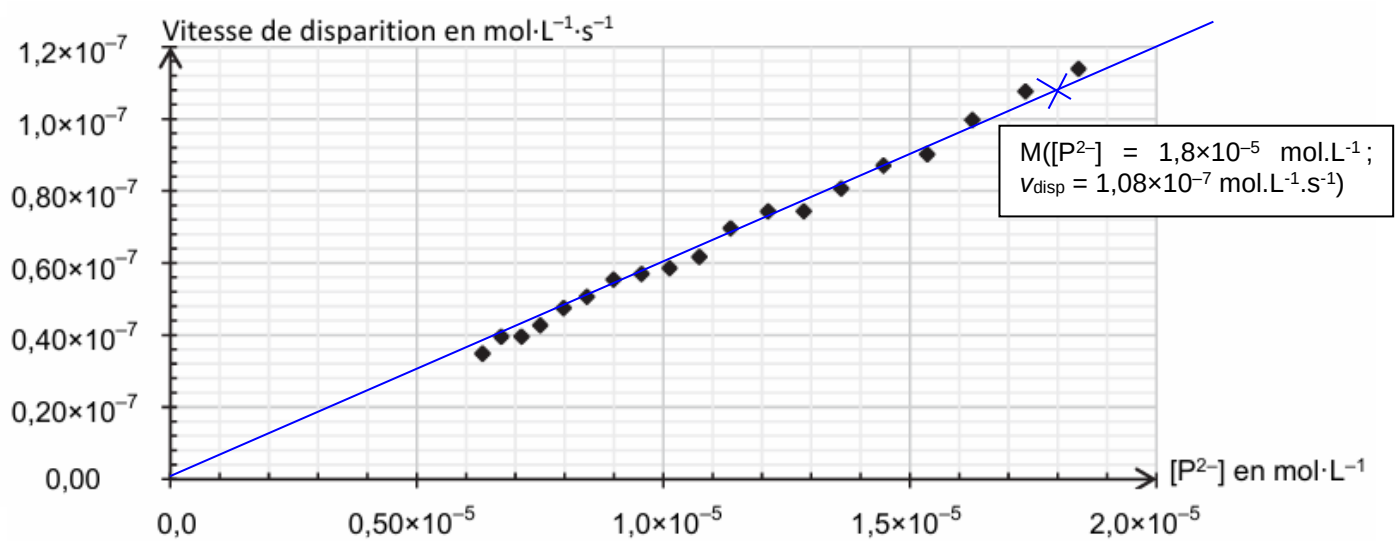


Figure 1. Évolution de la vitesse de disparition de la forme P^{2-} en fonction de la concentration en P^{2-}

À l'aide d'un point sur la droite $M([P^{2-}] = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}; v_{\text{disp}} = 1,08 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1})$, on calcule k .

$$v_{\text{disp}} = k.[P^{2-}](t)$$

$$k = \frac{v_{\text{disp}}}{[P^{2-}]}$$

$$k = \frac{1,08 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}}{1,8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

La figure 2 de L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE présente l'évolution temporelle de la concentration de la forme P^{2-} de la phénolphtaléine.

Q6. Déterminer, à l'aide de la figure 2 de L'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE, la valeur de la vitesse volumique de disparition v_d de la forme P^{2-} de la phénolphtaléine à la date $t = 200$ s. On fera apparaître la construction effectuée sur le graphique.

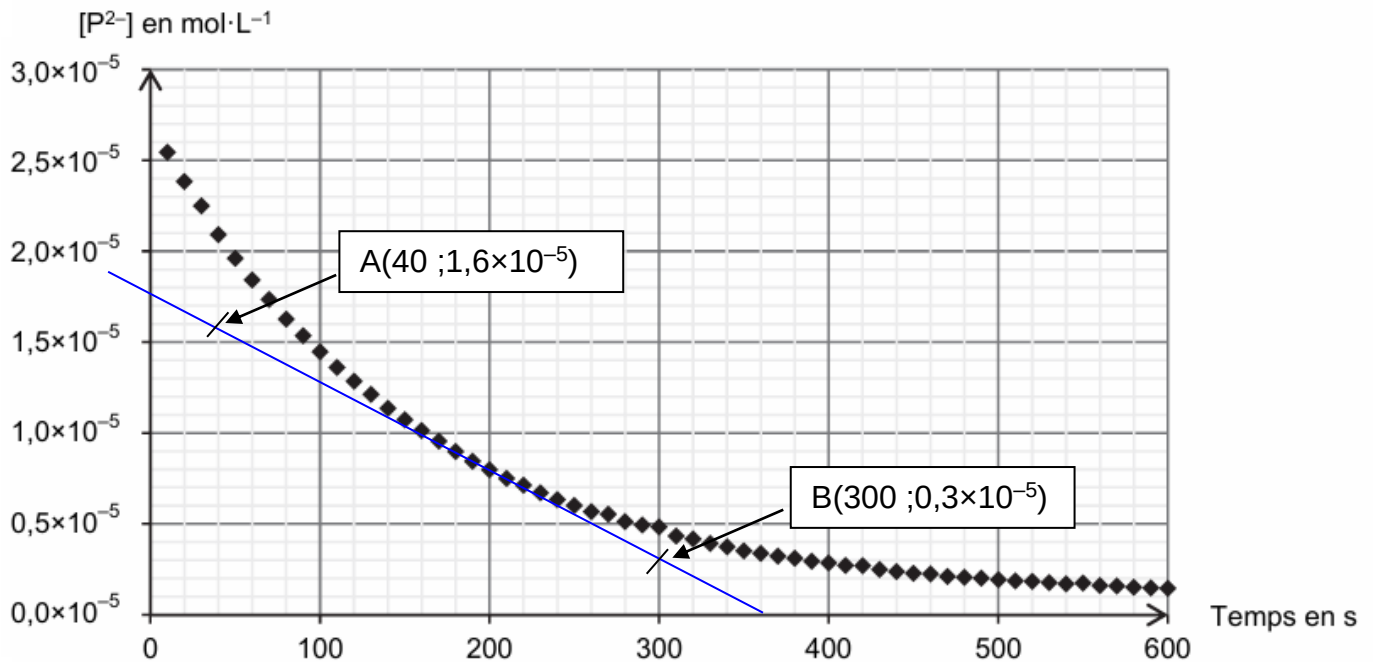


Figure 2. Évolution temporelle de la concentration de la forme P^{2-} de la phénolphtaléine

$$v_{\text{disp}} = v_d = - \frac{d[P^{2-}](t)}{dt}$$

On trace la tangente à la date $t = 200$ s. On détermine son coefficient directeur proche de $\frac{d[P^{2-}](t)}{dt}$.

$$v_d = - \frac{0,3 \times 10^{-5} - 1,6 \times 10^{-5}}{300 - 40} = 5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$$

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

Au cours du temps, la tangente à la courbe devient de plus en plus horizontale. Son coefficient directeur se rapproche progressivement de zéro.

La vitesse diminue au cours du temps.

Cela est en accord avec la diminution de la concentration $[P^{2-}]$ qui est un facteur cinétique et aussi avec la proportionnalité entre vitesse et concentration en P^{2-} .

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

Le temps de demi-réaction est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale. Ici la transformation est considérée totale, donc c'est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur maximale $x(t_{1/2}) = x_{\text{max}} / 2$.

Sur la figure 2, on lit l'abscisse du point d'ordonnée $\frac{[P^{2-}]_0}{2} = \frac{2,6 \times 10^{-5}}{2} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

On lit $t_{1/2} = 120$ s.

La concentration en ions P^{2-} de la phénolphtaléine suit la loi d'équation :

$[P^{2-}](t) = [P^{2-}]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$, où k correspond à la constante déterminée à la question Q5.

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

$$[P^{2-}](t) = [P^{2-}]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

$$[P^{2-}](t_{1/2}) = \frac{[P^{2-}]_0}{2} = [P^{2-}]_0 \cdot e^{-k \cdot t_{1/2}}$$

$$\frac{1}{2} = e^{-k \cdot t_{1/2}}$$

$$\ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k \cdot t_{1/2}$$

$$\ln(1) - \ln(2) = -k \cdot t_{1/2}$$

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

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

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

$$\frac{\ln(2)}{6E-3}$$

1.155245301E2

Cette valeur est très proche de celle trouvée à la question Q8. Ce qui confirme la validité de cette relation.

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.

Lors du titrage d'une solution acide, on utilise comme solution titrante une solution basique.

Au cours du titrage le pH augmente. Au-delà de l'équivalence, le milieu réactionnel est rose et le pH devient très basique.

P^{2-} risque alors être décolorée suivant la réaction étudiée $P^{2-}(aq) + OH^{-}(aq) \rightarrow POH^{3-}(aq)$.

Cette décoloration pourrait perturber le repérage de l'équivalence.

Mais la valeur élevée de $t_{1/2}$ montre que cette décoloration est très lente. On aura bien le temps de voir la coloration rose pour l'équivalence, même s'il est possible qu'après deux minutes le milieu réactionnel redevienne incolore.

Si vous avez repéré une erreur, merci de nous la signaler à labolycee@labolycee.org

Remarque sur le pictogramme CMR (Q1.)

Sur la première question, le pictogramme présenté ne désigne pas un CMR mais nocif pour la santé.

Les CMR portent bien ce pictogramme, mais d'autres non CMR le portent aussi, par exemple le cyclohexane.

Les CMR sont reconnaissables par les phrases de danger, mais pas de pictogramme spécial.

Cancérigène : H350 ou H350i pour la catégorie 1, H351 pour la catégorie 2.

Mutagène : H340 pour la catégorie 1, H341 pour la catégorie 2.

Reprotoxique : H360 pour la catégorie 1, H361 pour la catégorie 2.

Les phases de danger n'étant pas indiquées dans le sujet, on peut accepter la réponse CMR.