L'acidité d'un vin

Bac S 2011 Liban (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Déterminer la concentration molaire en ions oxonium H_3O^+ d'un vin de pH égal à 3,0.

Données utiles $\text{pH} = 3{,}0$

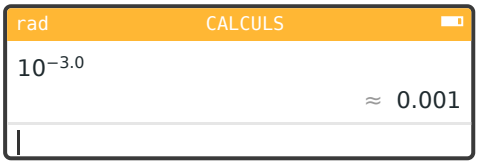
Par définition du pH : $[H_3O^+] = c^\circ \times 10^{-\text{pH}}$ avec $c^\circ = 1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$[H_3O^+] = 10^{-3{,}0}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[H_3O^+] = 1{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

COMPRENDRE
Un pH donné avec un chiffre après la virgule conduit à une concentration à deux chiffres significatifs : on écrit $1{,}0 \times 10^{-3}$ et non 10^{-3}.

À LA CALCULATRICE



1.2 Calculer la concentration molaire de l'acide éthanoïque à partir de laquelle le goût aigre est perçu.

Données utiles seuil de perception : $t = 0{,}6\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; $M = 60\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le texte donne une concentration en masse t. La concentration molaire s'en déduit par $c = \dfrac{t}{M}$.

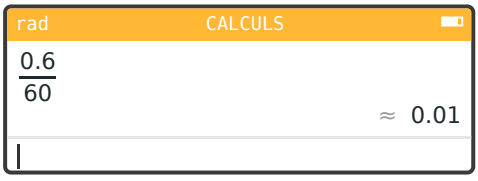
$c = \dfrac{0{,}6}{60} = 0{,}01\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le goût aigre est perçu si $c > 1 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Multiplier par M au lieu de diviser. Le contrôle par les unités tranche : $\dfrac{\text{g} \cdot \text{L}^{-1}}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

COMPRENDRE
La valeur $0{,}6\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ n'a qu'un chiffre significatif : le résultat n'en garde qu'un.

À LA CALCULATRICE



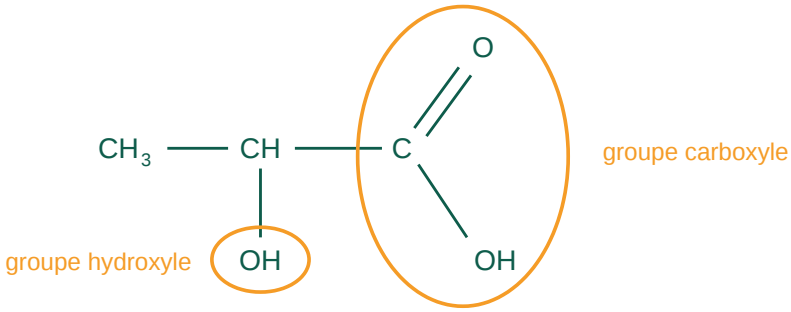
1.3 Recopier la formule semi-développée de l'acide lactique en entourant et en nommant les groupes caractéristiques.

La molécule porte deux groupes caractéristiques (voir la formule recopiée) :

- le groupe $-\text{OH}$ lié au carbone central : groupe **hydroxyle** (famille des alcools) ;
- le groupe $-\text{COOH}$ en bout de chaîne : groupe **carboxyle** (famille des acides carboxyliques).

Acide lactique : un groupe hydroxyle et un groupe carboxyle.

PIÈGE
Entourer séparément $\text{C}{=}\text{O}$ et $-\text{OH}$ en bout de chaîne et annoncer « carbonyle » et « hydroxyle » : liés au même carbone, ils forment un seul groupe, le carboxyle.



1.3 · Acide lactique : groupes caractéristiques entourés

2.1 Écrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau, tracer le diagramme de prédominance du couple et en déduire l'espèce prédominante dans la solution S.

Données utiles $\mathrm{p}K_A(\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}) = 4{,}8$; solution S : $\mathrm{pH} = 3{,}4$

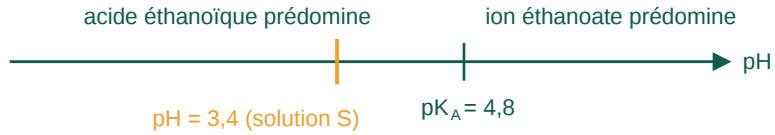
$$\mathrm{CH_3COOH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}$$

Diagramme de prédominance : pour $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$ l'acide prédomine, pour $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_A$ c'est la base conjuguée.

Dans la solution S, $\mathrm{pH} = 3{,}4 < \mathrm{p}K_A = 4{,}8$.

L'espèce prédominante dans S est l'acide éthanoïque $\mathrm{CH_3COOH}$.

COMPRENDRE
Le diagramme vient de $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log\dfrac{[\mathrm{CH_3COO^-}]}{[\mathrm{CH_3COOH}]}$: si $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_A$, le logarithme est négatif, donc $[\mathrm{CH_3COO^-}] < [\mathrm{CH_3COOH}]$.



2.1 · Diagramme de prédominance du couple acide éthanoïque / ion éthanoate

2.2 Calculer la concentration molaire en ions oxonium de la solution S, puis l'avancement final de la réaction.

Données utiles $\mathrm{pH} = 3{,}4$; $V = 50\ \mathrm{mL}$

$[\mathrm{H_3O^+}]_f = 10^{-\mathrm{pH}} = 10^{-3{,}4} = 4{,}0 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$

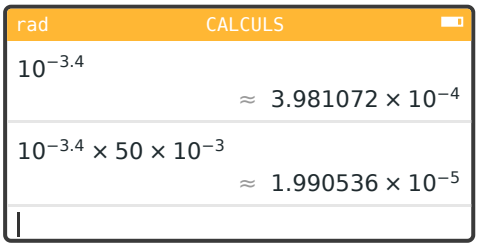
D'après l'équation, il se forme une mole d'ions $\mathrm{H_3O^+}$ par mole d'acide qui réagit, et la quantité initiale d'ions oxonium est négligeable : $n_f(\mathrm{H_3O^+}) = x_f$.

$x_f = [\mathrm{H_3O^+}]_f \times V = 10^{-3{,}4} \times 50 \times 10^{-3}$

$[\mathrm{H_3O^+}]_f = 4{,}0 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et $x_f = 2{,}0 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol}$

PIÈGE
Laisser V en millilitres : le résultat serait mille fois trop grand. Convertir $50\ \mathrm{mL} = 50 \times 10^{-3}\ \mathrm{L}$.

À LA CALCULATRICE



2.3 Montrer que la transformation n'est pas totale en calculant son taux d'avancement final.

Données utiles $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 50\ \text{mL}$; $x_f = 2{,}0 \times 10^{-5}\ \text{mol}$ (2.2)

L'eau est le solvant, en large excès : l'acide éthanoïque est le réactif limitant. Si la transformation était totale, il serait entièrement consommé : $C\,V - x_{max} = 0$.

$$x_{max} = C\,V = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 50 \times 10^{-3} = 5{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

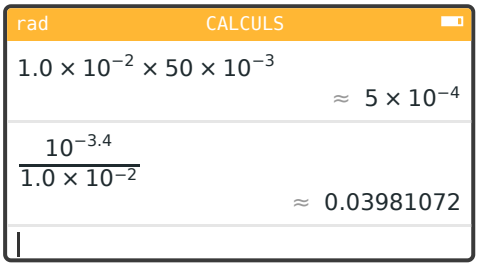
$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{2{,}0 \times 10^{-5}}{5{,}0 \times 10^{-4}} = 4{,}0 \times 10^{-2}$$

$\tau = 4{,}0\ \% < 100\ \%$: la transformation n'est pas totale.

COMPRENDRE
Seules 4 molécules d'acide sur 100 ont réagi avec l'eau : l'acide éthanoïque est un acide faible. Ce résultat confirme le diagramme de la question 2.1.

MÉTHODE
Le volume se simplifie : $\tau = \dfrac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{C} = \dfrac{10^{-\text{pH}}}{C}$.
Pour un acide seul dans l'eau, le pH et la concentration apportée suffisent.

À LA CALCULATRICE



3.1.1 Écrire l'équation de la réaction entre la solution d'acide éthanoïque et la solution d'hydroxyde de sodium.

L'acide CH_3COOH cède un ion H^+ à la base HO^-. Les ions sodium Na^+ sont spectateurs.

$$\text{CH}_3\text{COOH}\,(\text{aq}) + \text{HO}^-\,(\text{aq}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-\,(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$$

COMPRENDRE
Le sujet de 2011 écrit toutes les équations avec le signe « = ». La flèche simple annonce ici une réaction support de titrage, donc totale : les questions 3.1.2 et 3.2 le justifient.

3.1.2 Exprimer la constante d'équilibre associée à cette équation, puis la calculer.

Données utiles $\text{p}K_A = 4{,}8$; $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$

L'eau est le solvant, elle n'apparaît pas dans l'expression (concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{éq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{éq} \times [\text{HO}^-]_{éq}}$$

On multiplie le numérateur et le dénominateur par $[\text{H}_3\text{O}^+]_{éq}$:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{éq} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{éq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{éq}} \times \frac{1}{[\text{HO}^-]_{éq} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{éq}} = \frac{K_A}{K_e}$$

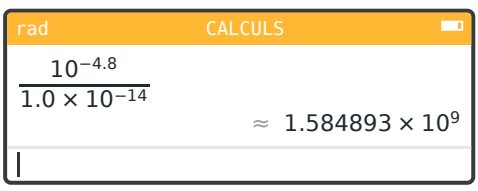
$$K = \frac{10^{-\text{p}K_A}}{K_e} = \frac{10^{-4{,}8}}{1{,}0 \times 10^{-14}} = 10^{9{,}2}$$

$$K = \frac{K_A}{K_e} = 1{,}6 \times 10^9$$

COMPRENDRE
K est très supérieure à 10^4 : la réaction est très en faveur des produits, ce qui laisse prévoir une transformation quasi totale, condition nécessaire pour un titrage.

MÉTHODE
Pour une réaction acide-base entre deux couples : $K = 10^{\text{p}K_A(\text{base}) - \text{p}K_A(\text{acide})}$. Ici $K = 10^{14-4{,}8} = 10^{9{,}2}$.

À LA CALCULATRICE



3.1.3 Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence en indiquant la méthode utilisée, puis en déduire la concentration molaire c_a de la solution d'acide éthanoïque.

Données utiles $V_a = 20{,}0\ \text{mL}$; $c_b = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Méthode des tangentes parallèles : on trace deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles, de part et d'autre du saut de pH, puis la droite parallèle et équidistante de ces deux tangentes. Elle coupe la courbe au point d'équivalence E.

Lecture : $V_{bE} = 20{,}0\ \text{mL}$ et $\text{pH}_E \approx 8{,}4$.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation (une mole pour une mole) :
$n_i(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_E(\text{HO}^-)$, soit $c_a\,V_a = c_b\,V_{bE}$.

$$c_a = \frac{c_b\,V_{bE}}{V_a} = \frac{1{,}0 \times 10^{-2} \times 20{,}0}{20{,}0}$$

$\text{E}(20{,}0\ \text{mL}\ ;\ 8{,}4)$ et $c_a = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

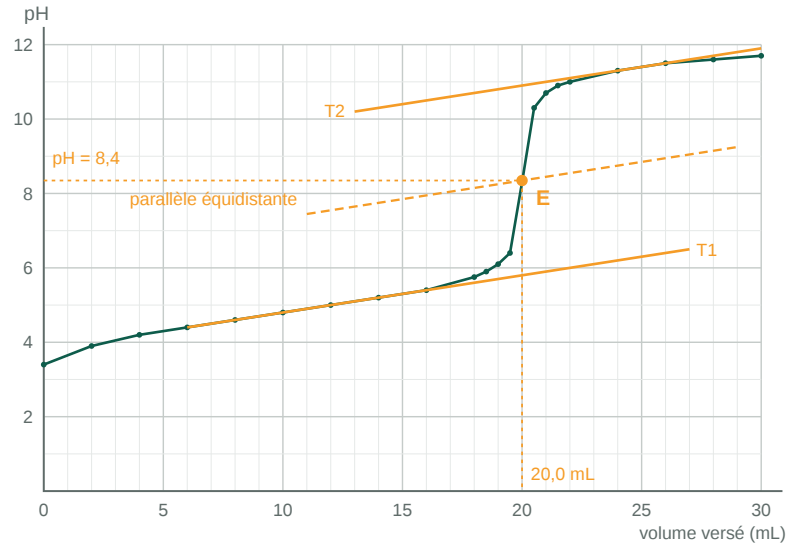
PIÈGE
Lire l'équivalence à $\text{pH} = 7$. Ce n'est vrai que pour un acide fort titré par une base forte ; ici seule la construction donne E.

COMPRENDRE
$\text{pH}_E > 7$: à l'équivalence la solution contient la base CH_3COO^-. On retrouve aussi la solution S de la partie 2 : même concentration, même pH initial de 3,4.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{1.0 \times 10^{-2} \times 20.0}{20.0} \approx 0.01$$



3.1.3 · Annexe complétée : méthode des tangentes parallèles

3.2.1 Pour un volume versé de 10,0 mL, calculer la quantité $n_V(\text{HO}^-)$ d'ions hydroxyde versés depuis le début du titrage.

Données utiles $c_b = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_b = 10{,}0\ \text{mL}$

$$n_V(\text{HO}^-) = c_b\,V_b = 1{,}0 \times 10^{-2} \times 10{,}0 \times 10^{-3}$$

$n_V(\text{HO}^-) = 1{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol}$

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$1.0 \times 10^{-2} \times 10.0 \times 10^{-3} \approx 1 \times 10^{-4}$$

3.2.2 À partir de la valeur du pH, calculer la quantité $n_R(\mathrm{HO^-})$ d'ions hydroxyde restants dans la solution.

Données utiles $\mathrm{pH} = 4{,}8$; $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$; $V_a = 20{,}0\ \mathrm{mL}$; $V_b = 10{,}0\ \mathrm{mL}$

Produit ionique de l'eau : $K_e = [\mathrm{H_3O^+}] \times [\mathrm{HO^-}]$, donc

$$[\mathrm{HO^-}] = \frac{K_e}{10^{-\mathrm{pH}}} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{10^{-4{,}8}} = 6{,}3 \times 10^{-10}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

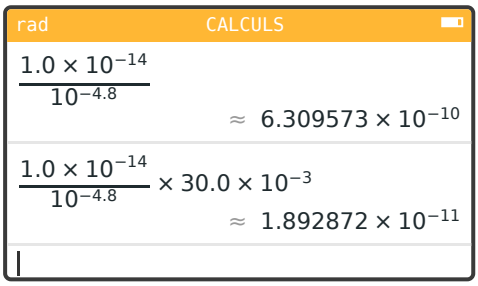
Le volume de la solution est $V_a + V_b = 30{,}0\ \mathrm{mL}$:

$$n_R(\mathrm{HO^-}) = [\mathrm{HO^-}] \times (V_a + V_b) = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{10^{-4{,}8}} \times 30{,}0 \times 10^{-3}$$

$$\boxed{n_R(\mathrm{HO^-}) = 1{,}9 \times 10^{-11}\ \mathrm{mol}}$$

PIÈGE
Multiplier la concentration par V_b seul. Les ions restants sont dispersés dans tout le mélange : le volume à prendre est $V_a + V_b$.

À LA CALCULATRICE



3.2.3 Comparer $n_V(\mathrm{HO^-})$ et $n_R(\mathrm{HO^-})$. Comment peut-on alors qualifier la transformation associée à ce titrage acido-basique ?

Données utiles $n_V(\mathrm{HO^-}) = 1{,}0 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}$ (3.2.1) ; $n_R(\mathrm{HO^-}) = 1{,}9 \times 10^{-11}\ \mathrm{mol}$ (3.2.2)

$$\frac{n_R(\mathrm{HO^-})}{n_V(\mathrm{HO^-})} = \frac{1{,}9 \times 10^{-11}}{1{,}0 \times 10^{-4}} = 1{,}9 \times 10^{-7}$$

La quantité restante est environ cinq millions de fois plus petite que la quantité versée : $n_R(\mathrm{HO^-}) \ll n_V(\mathrm{HO^-})$. Les ions hydroxyde versés, réactif limitant avant l'équivalence, sont pratiquement tous consommés.

$\boxed{n_R(\mathrm{HO^-}) \ll n_V(\mathrm{HO^-}) \text{ : la transformation peut être considérée comme totale.}}$

COMPRENDRE
Le taux d'avancement vaut $\tau = \frac{n_V - n_R}{n_V} \approx 1$.
C'est cohérent avec $K = 1{,}6 \times 10^9$ (3.1.2) et indispensable pour exploiter l'équivalence.

À LA CALCULATRICE

