Deux détartrants pour cafetière électrique

Bac S 2011 Polynésie (ancien programme) · Exercice 3 **7 points** **Durée conseillée 1 h 31**

1.1 Le verbe « diluer » employé dans le mode d'emploi du détartrant est-il pertinent ? Justifier.

Le détartrant est une poudre, donc un solide, que l'on introduit dans l'eau : cette opération est une **dissolution**.

Diluer signifie ajouter du solvant à une solution déjà préparée pour abaisser sa concentration.

Le verbe n'est pas pertinent : il faut écrire « dissoudre la poudre ».

1.2 Calculer la concentration molaire c_1 en acide citrique de la solution détartrante n°1.

Données utiles $m_1 = 20\ \text{g}$; $V_1 = 0{,}50\ \text{L}$; $M_1 = 192\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

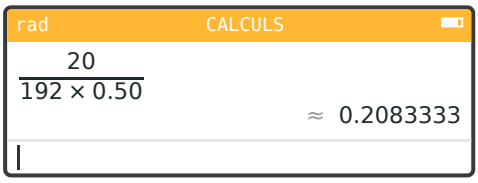
$n_1 = \dfrac{m_1}{M_1}$ et $c_1 = \dfrac{n_1}{V_1}$, donc $c_1 = \dfrac{m_1}{M_1\, V_1}$.

$$c_1 = \frac{20}{192 \times 0{,}50}$$

$c_1 = 0{,}21\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme m_1 et V_1, les données les moins précises. Cette règle sert dans tout l'exercice.

À LA CALCULATRICE



2.1.1 Définir un acide selon Brønsted.

Un acide selon Brønsted est une espèce chimique susceptible de céder un ion hydrogène H^+ (un proton).

2.1.2 Écrire l'équation de la réaction d'un acide AH avec l'eau.

L'acide AH cède un ion H^+ à l'eau, qui joue le rôle de base :

$$\text{AH (aq)} + \text{H}_2\text{O (l)} \rightleftharpoons \text{A}^- \text{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+ \text{(aq)}$$

COMPRENDRE
Les couples en jeu sont AH/A^- et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. Le sujet de 2011 écrit le signe « = » ; on note aujourd'hui une double flèche pour une transformation non totale.

2.2 À l'aide d'un tableau d'avancement, établir l'expression du taux d'avancement final τ de la réaction de AH avec l'eau en fonction du pH et de la concentration c.

Quantités de matière en mol, pour un volume V de solution :

État	AH	H_2O	A^-	H_3O^+
initial	cV	solvant	0	0
en cours	$cV - x$	solvant	x	x
final	$cV - x_f$	solvant	x_f	x_f

Par définition, $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$.

Avancement final : $x_f = n(H_3O^+)_f = [H_3O^+]_f \, V = 10^{-\text{pH}} \, V$.

Avancement maximal : AH serait entièrement consommé, $cV - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = cV$.

$$\tau = \frac{10^{-\text{pH}} \, V}{cV} = \frac{10^{-\text{pH}}}{c}$$

MÉTHODE
Pour un acide dans l'eau, le pH donne directement l'avancement final, car $[H_3O^+]_f = 10^{-\text{pH}}$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume se simplifie toujours dans τ.

2.3 Calculer les taux d'avancement final τ_1 (acide citrique, solution S_1) et τ_2 (acide sulfamique, solution S_2). Commenter.

Données utiles $c = 1{,}00 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $\text{pH}_1 = 2{,}6$; $\text{pH}_2 = 2{,}0$; expression de τ (2.2)

Acide citrique : $\tau_1 = \dfrac{10^{-2{,}6}}{1{,}00 \times 10^{-2}} = 0{,}25$, soit 25 %.

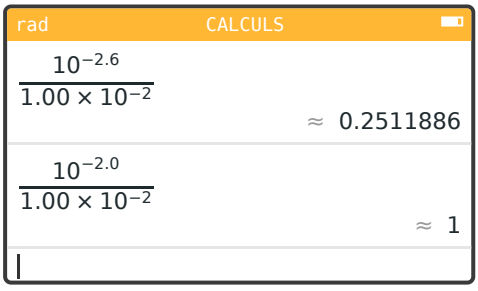
Acide sulfamique : $\tau_2 = \dfrac{10^{-2{,}0}}{1{,}00 \times 10^{-2}} = 1{,}0$, soit 100 %.

$\tau_1 < 1$: la réaction de l'acide citrique avec l'eau est limitée, c'est un acide faible. $\tau_2 = 1$: celle de l'acide sulfamique est totale, c'est un acide fort.

$\tau_1 = 0{,}25$ (transformation limitée) ; $\tau_2 = 1{,}0$ (transformation totale)

PIÈGE
« Commenter » est noté : donner les deux valeurs sans conclure sur le caractère total ou limité de chaque transformation fait perdre des points.

À LA CALCULATRICE



3.1 Donner l'expression de la constante d'acidité K_{a1} du couple acide citrique / ion citrate, l'acide citrique étant noté A_1H.

K_{a1} est la constante d'équilibre de la réaction de A_1H avec l'eau :

$$K_{a1} = \frac{[A_1^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[A_1H]_f}$$

COMPRENDRE
L'eau, solvant, ne figure pas dans l'expression. Les concentrations sont celles de l'état final (équilibre), exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; K_{a1} est sans unité.

3.2 À partir du tableau d'avancement, calculer la constante K_{a1} du couple de l'acide citrique, puis son $\mathrm{p}K_{a1}$.

Données utiles $c = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $\mathrm{pH} = 2{,}6$ pour S_1 ; tableau (2.2)

D'après le tableau : $[\mathrm{A_1^-}]_f = [\mathrm{H_3O^+}]_f = \dfrac{x_f}{V} = 10^{-\mathrm{pH}}$

et $[\mathrm{A_1H}]_f = \dfrac{cV - x_f}{V} = c - 10^{-\mathrm{pH}}$.

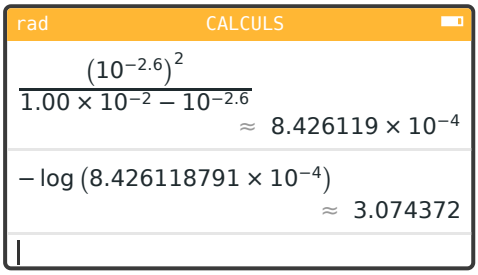
$$K_{a1} = \frac{\left(10^{-\mathrm{pH}}\right)^2}{c - 10^{-\mathrm{pH}}} = \frac{\left(10^{-2{,}6}\right)^2}{1{,}00 \times 10^{-2} - 10^{-2{,}6}} = 8{,}4 \times 10^{-4}$$

$$\mathrm{p}K_{a1} = -\log K_{a1} = -\log\left(8{,}4 \times 10^{-4}\right) = 3{,}1$$

$K_{a1} = 8{,}4 \times 10^{-4}$ et $\mathrm{p}K_{a1} = 3{,}1$

PIÈGE
Écrire $[\mathrm{A_1H}]_f = c$: un quart de l'acide a réagi, on ne peut pas négliger $10^{-\mathrm{pH}}$ devant c. On trouverait $6{,}3 \times 10^{-4}$, valeur fausse.

À LA CALCULATRICE



3.3 Quelle forme, acide ou basique, de l'acide citrique prédomine dans la solution S_1 ? Justifier.

Données utiles $\mathrm{pH} = 2{,}6$; $\mathrm{p}K_{a1} = 3{,}1$ (3.2)

Dans S_1 : $\mathrm{pH} = 2{,}6 < \mathrm{p}K_{a1} = 3{,}1$.

Lorsque $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a$, la forme acide du couple est majoritaire.

La forme acide $\mathrm{A_1H}$ prédomine dans la solution S_1.

COMPRENDRE
Résultat cohérent avec $\tau_1 = 0{,}25$: seul un quart des molécules d'acide citrique s'est transformé en ion citrate, les trois quarts restent sous forme $\mathrm{A_1H}$.

4.1 En notant $\mathrm{A_2H}$ l'acide sulfamique, écrire l'équation de la réaction support du dosage.

L'acide $\mathrm{A_2H}$ réagit avec la base $\mathrm{HO^-}$ apportée par la solution d'hydroxyde de sodium ; les ions $\mathrm{Na^+}$ sont spectateurs.

$\mathrm{A_2H\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow A_2^-\,(aq) + H_2O\,(l)}$

COMPRENDRE
L'acide sulfamique étant totalement dissocié dans l'eau (2.3), l'espèce réellement titrée est $\mathrm{H_3O^+}$: $\mathrm{H_3O^+ + HO^- \longrightarrow 2\,H_2O}$. Les deux écritures conduisent à la même relation à l'équivalence, et $\mathrm{pH}_E \approx 7$ le confirme.

4.2 Définir l'équivalence d'un titrage.

À l'équivalence, le réactif titrant et le réactif titré ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support : ils sont tous deux entièrement consommés.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, le réactif titrant est limitant ; après, c'est le réactif titré. L'équivalence correspond donc au changement de réactif limitant.

4.3.1 Établir l'expression littérale de la concentration c_A en acide sulfamique dissous en fonction de c_B, V_{BE} et V'. Calculer c_A .

Données utiles $c_B = 0{,}200\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_{BE} = 9{,}8\ \text{mL}$; $V' = 20{,}0\ \text{mL}$

À l'équivalence, avec des nombres stœchiométriques égaux à 1 :
$n(\text{A}_2\text{H})_{\text{initial}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}}$

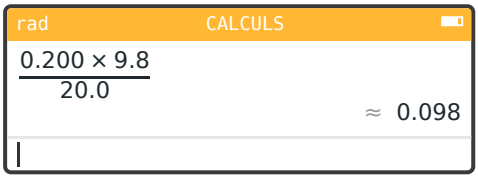
soit $c_A\,V' = c_B\,V_{BE}$, donc $c_A = \dfrac{c_B\,V_{BE}}{V'}$.

$$c_A = \frac{0{,}200 \times 9{,}8}{20{,}0}$$

$\boxed{c_A = 9{,}8 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

COMPRENDRE
Les deux volumes peuvent rester en mL, puisque seul leur rapport intervient. Deux chiffres significatifs, imposés par $V_{BE} = 9{,}8$ mL.

À LA CALCULATRICE



4.3.2 Déterminer la masse m_A d'acide sulfamique contenue dans $m = 1{,}00$ g de détartrant.

Données utiles $c_A = 9{,}8 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (4.3.1) ; $V = 100{,}0\ \text{mL}$; $M_2 = 97{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

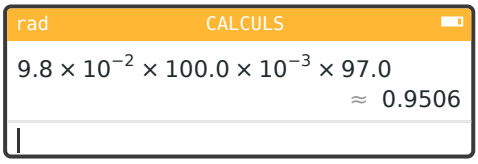
Toute la poudre a été dissoute dans le volume V de la solution S :
$n_A = c_A\,V$ et $m_A = n_A\,M_2$.

$$m_A = c_A\,V\,M_2 = 9{,}8 \times 10^{-2} \times 100{,}0 \times 10^{-3} \times 97{,}0$$

$\boxed{m_A = 0{,}95\ \text{g}}$

PIÈGE
Utiliser $V' = 20{,}0$ mL au lieu de $V = 100{,}0$ mL : on obtiendrait la masse contenue dans la seule prise d'essai, cinq fois trop petite. Penser aussi à convertir V en litres.

À LA CALCULATRICE



4.4.1 En déduire la masse m_2 d'acide sulfamique contenue dans 20 g de poudre détartrante.

Données utiles $m_A = 0{,}95$ g pour $1{,}00$ g de poudre (4.3.2)

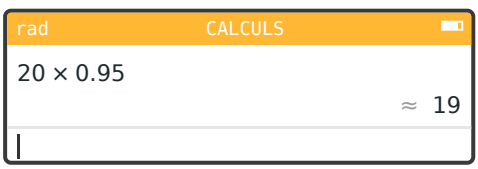
La masse d'acide est proportionnelle à la masse de poudre : 20 g de poudre en contiennent vingt fois plus que $1{,}00$ g.

$m_2 = 20 \times m_A = 20 \times 0{,}95$

$\boxed{m_2 = 19\ \text{g}}$

COMPRENDRE
La poudre contient donc 95 % d'acide sulfamique en masse : elle est presque pure.

À LA CALCULATRICE



4.4.2 Calculer la concentration molaire c_2 en acide sulfamique dans la solution préparée avec un sachet.

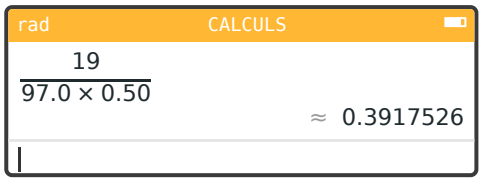
Données utiles $m_2 = 19$ g (4.4.1) ; $V_2 = 0{,}50$ L ; $M_2 = 97{,}0$ g · mol^{-1}

Comme en 1.2 : $c_2 = \dfrac{m_2}{M_2\, V_2}$.

$$c_2 = \frac{19}{97{,}0 \times 0{,}50}$$

$c_2 = 0{,}39$ mol · L^{-1}

À LA CALCULATRICE



5.1 Montrer que la concentration en ions oxonium H_3O^+ est plus grande dans la solution contenant de l'acide sulfamique que dans la solution d'acide citrique.

Données utiles $c_1 = 0{,}21$ mol · L^{-1} (1.2) ; $c_2 = 0{,}39$ mol · L^{-1} (4.4.2) ; τ_1 et τ_2 (2.3)

Solution détartrante n°2 : la réaction de l'acide sulfamique avec l'eau est totale, donc $[H_3O^+]_2 = c_2 = 0{,}39$ mol · L^{-1}.

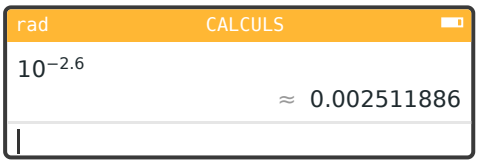
Solution détartrante n°1 : la réaction de l'acide citrique avec l'eau est limitée, donc $[H_3O^+]_1 < c_1 = 0{,}21$ mol · L^{-1}.

$[H_3O^+]_1 < 0{,}21$ mol · L^{-1} $< [H_3O^+]_2 = 0{,}39$ mol · L^{-1} : les ions oxonium sont plus concentrés dans la solution d'acide sulfamique.

COMPRENDRE

Même à concentration apportée égale, l'acide sulfamique l'emporte : pH de 2,0 pour S_2 contre 2,6 pour S_1, soit $1{,}0 \times 10^{-2}$ contre $2{,}5 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1}. Un pH plus petit signifie davantage d'ions oxonium.

À LA CALCULATRICE



5.2 Quel argument permettrait de justifier la différence entre les temps d'action des deux détartrants ?

Les ions H_3O^+ sont un réactif de la réaction qui consomme le tartre. Or la concentration d'un réactif est un facteur cinétique : plus elle est élevée, plus la transformation est rapide.

Les ions oxonium étant plus concentrés dans la solution d'acide sulfamique, le tartre y disparaît plus vite : 10 minutes suffisent, contre 30 minutes avec l'acide citrique.

PIÈGE

Répondre « l'acide sulfamique est plus fort » ne suffit pas : l'argument attendu est cinétique et doit citer la concentration du réactif H_3O^+.