L'acide éthanoïque

Bac S 2010 Liban (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

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

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

$$CH_3CO_2H\,(aq) + H_2O\,(l) = CH_3CO_2^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

COMPRENDRE
Le signe « = » de l'ancien programme indique une transformation non totale ; on écrit aujourd'hui une double flèche $\rightleftharpoons$.

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

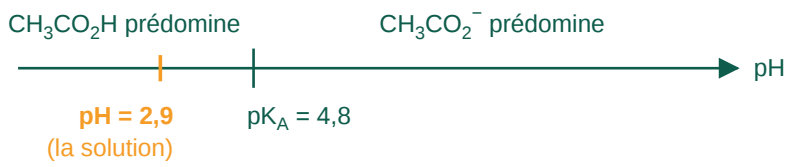
Données utiles $pK_A = 4{,}8$; pH de la solution : $2{,}9$

L'acide prédomine pour $pH < pK_A$, la base pour $pH > pK_A$ (voir le diagramme).

Ici $pH = 2{,}9 < pK_A = 4{,}8$.

L'espèce prédominante dans la solution est l'acide éthanoïque CH_3CO_2H.

PIÈGE
Placer la base à gauche. L'acide est toujours du côté des pH faibles, donc à gauche de pK_A.



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

1.3.1 Compléter le tableau d'évolution du document 1 de l'annexe.

Données utiles quantité d'acide apportée : $C \cdot V$

La quantité initiale d'acide est $n_0 = C \cdot V$. Chaque mole d'acide qui réagit forme une mole d'ion éthanoate et une mole d'ion oxonium ; l'eau est le solvant, en large excès.

Tableau complété : voir le document 1 ci-dessous.

Équation chimique		$CH_3CO_2H(aq)$	+ $H_2O(\ell)$	= $CH_3CO_2^-(aq)$	+ $H_3O^+(aq)$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	x = 0	C·V	solvant	0	0
État intermédiaire	x	C·V − x	solvant	x	x
État final	$x_{éq}$	C·V − $x_{éq}$	solvant	$x_{éq}$	$x_{éq}$

1.3.1 · Document 1 de l'annexe complété (en orange, ce que l'on écrit)

1.3.2 Donner l'expression du quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,éq}$, puis montrer que $Q_{r,éq} = \dfrac{x_{éq}^2}{V\,(CV - x_{éq})}$.

L'eau, solvant, n'apparaît pas dans le quotient :

$$Q_{r,éq} = \frac{[CH_3CO_2^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[CH_3CO_2H]_{éq}}$$

D'après la dernière ligne du tableau : $[CH_3CO_2^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = \dfrac{x_{éq}}{V}$ et $[CH_3CO_2H]_{éq} = \dfrac{CV - x_{éq}}{V}$.

$$Q_{r,éq} = \frac{\frac{x_{éq}}{V} \times \frac{x_{éq}}{V}}{\frac{CV - x_{éq}}{V}} = \frac{x_{éq}^2}{V^2} \times \frac{V}{CV - x_{éq}}$$

$Q_{r,éq} = \dfrac{x_{éq}^2}{V\,(CV - x_{éq})}$: c'est l'expression attendue.

MÉTHODE
Pour passer du tableau au quotient : diviser chaque quantité de matière de la ligne « état final » par le volume V de la solution, puis simplifier les V.

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

Par définition du pH : $[H_3O^+]_{éq} = 10^{-pH}$ (en $mol \cdot L^{-1}$). Or $[H_3O^+]_{éq} = \dfrac{x_{éq}}{V}$.

$x_{éq} = 10^{-pH} \times V$

COMPRENDRE
Avec $V = 1{,}00$ L et $pH = 2{,}9$, on obtient $x_{éq} = 1{,}3 \times 10^{-3}$ mol, très inférieur aux $0{,}100$ mol d'acide apporté.

1.3.4 Calculer $Q_{r,éq}$. À quelle grandeur caractéristique du couple s'identifie-t-il ? Vérifier l'accord avec une donnée de l'exercice.

Données utiles $C = 0{,}100\ mol \cdot L^{-1}$; $pH = 2{,}9$; $pK_A = 4{,}8$; $x_{éq} = 10^{-pH} \times V$ (1.3.3)

En remplaçant $x_{éq}$ par $10^{-pH} \times V$, les volumes se simplifient :

$$Q_{r,éq} = \frac{10^{-2\,pH} \times V^2}{V^2\,(C - 10^{-pH})} = \frac{10^{-2\,pH}}{C - 10^{-pH}}$$

$$Q_{r,éq} = \frac{10^{-2\times 2{,}9}}{0{,}100 - 10^{-2{,}9}} = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

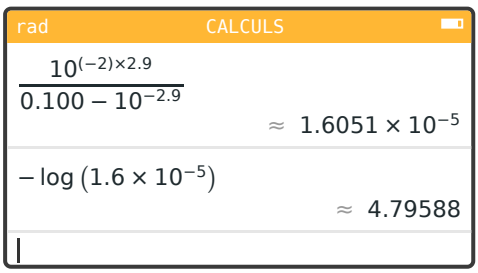
Ce quotient à l'équilibre est la constante d'acidité K_A du couple.
Vérification : $pK_A = -\log K_A = -\log(1{,}6 \times 10^{-5}) = 4{,}8$, valeur donnée par l'énoncé.

$Q_{r,éq} = K_A = 1{,}6 \times 10^{-5}$, soit $pK_A = 4{,}8$: accord avec la donnée.

PIÈGE
Taper $10^{-2,9}$ au carré sans parenthèses, ou oublier de retrancher 10^{-pH} au dénominateur.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs au plus : le pH n'est connu qu'au dixième, ce qui limite la précision de 10^{-pH}. Une constante d'équilibre s'écrit sans unité.

À LA CALCULATRICE



1.4 Définir et calculer le taux d'avancement final τ. La transformation est-elle totale ?

Données utiles $C = 0{,}100\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 2{,}9$; $x_{\text{éq}} = 10^{-\text{pH}} \times V$ (1.3.3)

Le taux d'avancement final est le rapport de l'avancement final à l'avancement maximal : $\tau = \dfrac{x_{\text{éq}}}{x_{\max}}$.

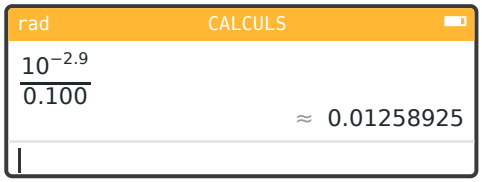
Si la transformation était totale, tout l'acide serait consommé : $CV - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = CV$.

$$\tau = \frac{10^{-\text{pH}} \times V}{C \times V} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-2{,}9}}{0{,}100} = 1{,}3 \times 10^{-2}$$

$\tau = 1{,}3 \times 10^{-2}$, soit 1,3 % : $\tau < 1$, la transformation n'est pas totale ; elle est très limitée.

COMPRENDRE
Seule une molécule d'acide sur 80 environ a réagi avec l'eau : l'acide éthanoïque est un acide faible, ce qui est cohérent avec sa prédominance trouvée en 1.2.

À LA CALCULATRICE



2.1 Préciser, par un raisonnement sans application numérique, quel est le vinaigre de plus faible pH.

Données utiles vinaigre d'alcool : 7,5° ; vinaigre de vin : 6,0°

Plus le titre est élevé, plus la masse d'acide éthanoïque dans 100 g de vinaigre est grande, donc plus la concentration apportée en acide est grande.

Une solution plus concentrée du même acide contient davantage d'ions H_3O^+ par litre : $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est plus grande, et comme $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$, le pH est plus faible.

Le vinaigre de plus faible pH est le vinaigre d'alcool, de titre 7,5°.

PIÈGE
Confondre « plus acide » et « pH plus grand ». La fonction $-\log$ est décroissante : plus il y a d'ions oxonium, plus le pH est petit.

2.2.1 Écrire l'équation de la réaction support du dosage.

L'acide éthanoïque du vinaigre réagit avec les ions hydroxyde de la solution titrante ; les ions sodium sont spectateurs.

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}\,(\text{aq}) + \text{HO}^-\,(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{CO}_2^-\,(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$$

2.2.2 Calculer la constante d'équilibre K associée à l'équation de cette réaction.

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

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}$$

On multiplie le numérateur et le dénominateur par $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$, pour faire apparaître K_A et $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}$:

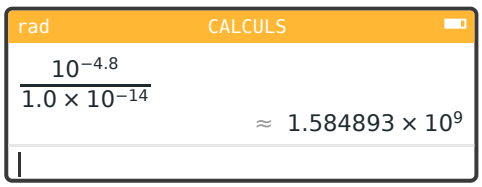
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}}} \times \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-\text{p}K_A}}{K_e}$$

$$K = \frac{10^{-4{,}8}}{1{,}0 \times 10^{-14}} = 1{,}6 \times 10^{9}$$

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

MÉTHODE
Pour relier une constante d'équilibre acido-basique à K_A et K_e : multiplier en haut et en bas par $[\text{H}_3\text{O}^+]$, puis reconnaître les produits connus.

À LA CALCULATRICE



2.2.3 La réaction est totale. Quelle autre caractéristique doit-elle posséder pour servir de support à un dosage ?

Chaque ajout de solution titrante doit être consommé aussitôt, pour que la mesure du pH soit stable.

La réaction doit aussi être rapide (et unique : la soude ne doit réagir qu'avec l'acide dosé).

2.3 On dilue le vinaigre d'un facteur 10. Décrire la préparation de 50,0 mL de vinaigre dilué en précisant la verrerie utilisée.

Données utiles volume à préparer : $50{,}0$ mL ; $C_A = \dfrac{C_0}{10}$

La quantité d'acide se conserve lors de la dilution : $C_0 \times V_0 = C_A \times V_{\text{fille}}$, d'où

$$V_0 = \frac{C_A \times V_{\text{fille}}}{C_0} = \frac{V_{\text{fille}}}{10} = \frac{50{,}0}{10} = 5{,}00 \text{ mL}$$

Protocole :

- verser un peu de vinaigre dans un bécher ;
- prélever $5{,}00$ mL avec une pipette jaugée de 5 mL munie d'une propipette ;
- les introduire dans une fiole jaugée de $50{,}0$ mL ;
- ajouter de l'eau distillée aux trois quarts, boucher, agiter ;
- compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher, homogénéiser.

On prélève $V_0 = 5{,}00$ mL de vinaigre (pipette jaugée) que l'on dilue dans une fiole jaugée de $50{,}0$ mL.

PIÈGE
Citer une éprouvette graduée ou un bécher pour mesurer les volumes : seule la verrerie jaugée (pipette, fiole) donne la précision exigée, et son nom est attendu.

2.4.1 Pourquoi rajoute-t-on de l'eau distillée avant le dosage ? Cet ajout modifie-t-il le volume V_E versé à l'équivalence ?

Les $10{,}0$ mL de vinaigre dilué ne suffisent pas pour que la sonde du pH-mètre trempe correctement : l'eau ajoutée augmente le volume de liquide dans le bécher.

L'eau n'apporte ni ne retire d'acide éthanoïque : la quantité d'acide à doser, $C_A \times V_A$, reste la même, donc la quantité d'ions hydroxyde nécessaire aussi.

L'eau sert à immerger la sonde ; elle ne modifie pas V_E.

COMPRENDRE
C'est pourquoi « environ 20 mL » suffit : ce volume d'eau n'intervient dans aucun calcul, alors que V_A est prélevé à la pipette jaugée.

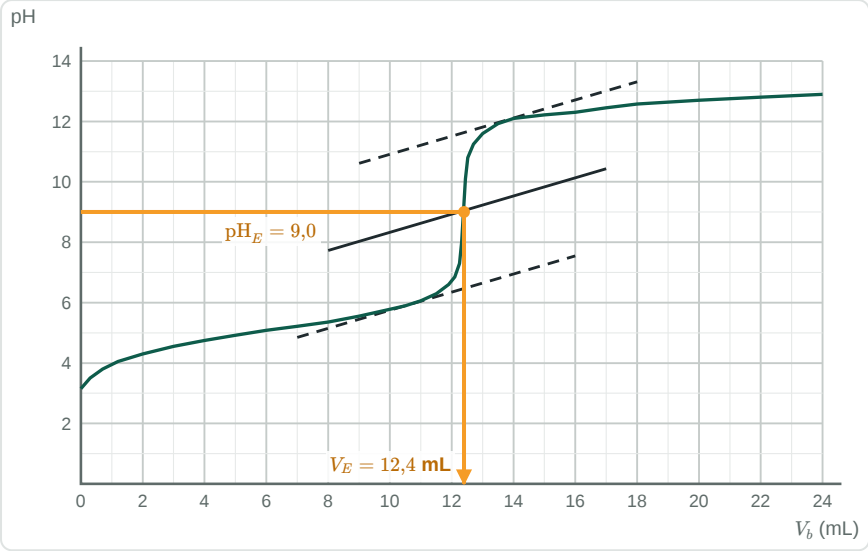
2.4.2 Déterminer le volume V_E et le pH à l'équivalence en utilisant le graphique.

Données utiles courbe $\text{pH} = f(V_b)$ du document 2

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 située à égale distance des deux. Elle coupe la courbe au point d'équivalence E.

$V_E = 12{,}4$ mL et $\text{pH}_E \approx 9{,}0$

COMPRENDRE
$\text{pH}_E > 7$: à l'équivalence, la solution contient l'ion éthanoate, qui est une base. Les traits de construction doivent rester visibles sur l'annexe.



2.4.2 · Document 2 complété : deux tangentes parallèles (tirets), leur parallèle équidistante, et la lecture du point d'équivalence

2.4.3 En déduire les concentrations C_A du vinaigre dilué et C_0 du vinaigre étudié.

Données utiles $V_A = 10{,}0$ mL ; $C_B = 1{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $V_E = 12{,}4$ mL (2.4.2) ; dilution au dixième

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation (une mole pour une mole) : $n(CH_3CO_2H)_{initial} = n(HO^-)_{versé}$, soit $C_A \times V_A = C_B \times V_E$.

$$C_A = \frac{C_B \times V_E}{V_A} = \frac{1{,}0 \times 10^{-1} \times 12{,}4}{10{,}0} = 0{,}124 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

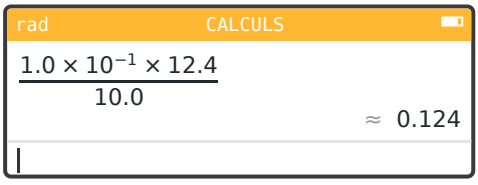
Le vinaigre a été dilué 10 fois : $C_0 = 10 \times C_A = 1{,}24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$C_A = 0{,}12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $C_0 = 1{,}2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

PIÈGE
Utiliser 30 mL (vinaigre dilué et eau ajoutée) à la place de $V_A = 10{,}0$ mL, ou oublier le facteur 10 de la dilution.

COMPRENDRE
Les volumes peuvent rester en mL, car seul leur rapport intervient. Le résultat est donné avec deux chiffres significatifs, comme C_B, mais on garde $1{,}24$ pour le calcul suivant.

À LA CALCULATRICE



2.4.4 En déduire le titre t_A de ce vinaigre. Conclure sur la nature du vinaigre.

Données utiles $C_0 = 1{,}24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.4.3) ; $M = 60{,}0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\rho = 1010 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; 1,00° : 1,00 g d'acide pour 100 g de vinaigre

Le titre est la masse d'acide éthanoïque contenue dans $m = 100$ g de vinaigre.

Volume occupé par 100 g de vinaigre : $V_{vin} = \frac{m}{\rho}$.

Masse d'acide dans ce volume : $m_{acide} = n_{acide} \times M = C_0 \times V_{vin} \times M$, soit

$$m_{acide} = \frac{C_0 \times M \times m}{\rho} = \frac{1{,}24 \times 60{,}0 \times 100}{1010} = 7{,}4 \text{ g}$$

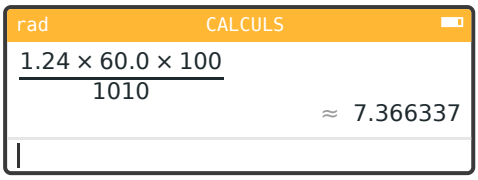
Le titre vaut donc 7,4°, valeur proche de 7,5° et nettement supérieure à 6,0°.

$t_A = 7{,}4^\circ$: le vinaigre dosé est le vinaigre d'alcool (7,5°).

PIÈGE
Calculer la masse d'acide dans 100 mL au lieu de 100 g de vinaigre : la masse volumique sert justement à passer de la masse de vinaigre à son volume.

COMPRENDRE
L'écart avec 7,5° (moins de 2 %) s'explique par les incertitudes expérimentales : lecture graphique de V_E, volumes prélevés lors de la dilution et du dosage, valeur de C_B.

À LA CALCULATRICE



3.1 Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'éthanoate de pentyle et préciser les noms des réactifs.

L'ester provient de l'acide éthanoïque (groupe CH_3-CO-) et d'un alcool à cinq atomes de carbone en chaîne linéaire, dont le groupe hydroxyle est en bout de chaîne.

$$CH_3-CO_2H + HO-(CH_2)_4-CH_3 = CH_3-CO_2-(CH_2)_4-CH_3 + H_2O$$

Réactifs : l'acide éthanoïque et le pentan-1-ol ; produits : l'éthanoate de pentyle et l'eau.

MÉTHODE
Lire le nom d'un ester en deux morceaux : « éthanoate » vient de l'acide (éthanoïque), « de pentyle » vient de l'alcool (pentanol). La chaîne liée à l'atome d'oxygène simple est celle de l'alcool.

3.2 Quelles sont les caractéristiques de cette transformation ?

Il s'agit d'une estérification.

La transformation est lente et limitée (non totale : elle conduit à un état d'équilibre) ; elle est aussi athermique.

COMPRENDRE
Elle est limitée par la réaction inverse, l'hydrolyse de l'ester. Chauffer ou ajouter un catalyseur l'accélère sans changer l'état final.

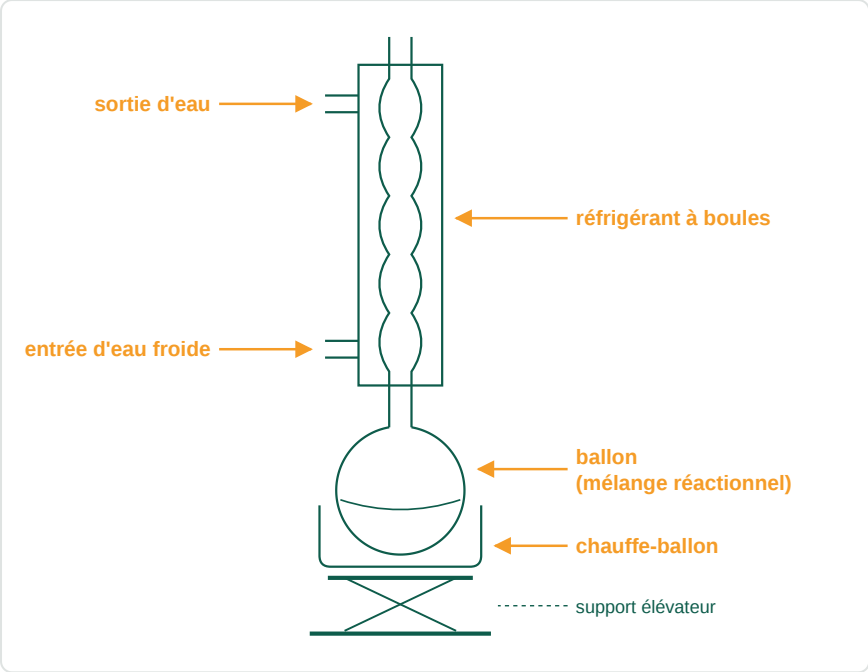
3.3 Comment s'appelle le montage du document 3 ? Compléter la légende.

Le mélange est chauffé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant vertical : les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon.

Légende (voir le document 3 complété) : sortie d'eau en haut du réfrigérant, entrée d'eau froide en bas, réfrigérant à boules, ballon contenant le mélange réactionnel, chauffe-ballon.

C'est un montage de chauffage à reflux.

COMPRENDRE
Chauffer accélère la transformation ; le reflux évite les pertes de matière par évaporation. L'eau entre toujours par le bas pour que le réfrigérant soit entièrement rempli.



3.3 · Document 3 de l'annexe : montage de chauffage à reflux, légende complétée en orange