à propos des acides chlorhydrique et éthanoïque

Bac S 2008 Polynésie (ancien programme) · Exercice 4 **7 points** **Durée conseillée 1 h 31**

1.1 Définir un acide selon Brønsted.

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

COMPRENDRE
Le proton cédé est toujours capté par une base : une réaction acide-base est un transfert de H^+ entre deux couples.

1.2 Écrire l'équation de la réaction du chlorure d'hydrogène avec l'eau et celle de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.

Dans les deux cas, l'acide cède un proton à l'eau, qui joue le rôle de base (couple H_3O^+/H_2O).

Chlorure d'hydrogène : $HCl\,(aq) + H_2O\,(l) \longrightarrow H_3O^+\,(aq) + Cl^-\,(aq)$

Acide éthanoïque :
$CH_3COOH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + CH_3COO^-\,(aq)$

COMPRENDRE
Le sujet de 2008 attendait le signe « = » dans les deux équations. Aujourd'hui, on écrit une flèche simple pour une transformation totale et une double flèche pour une transformation limitée, ce que la question 2.3 justifie.

2.1 Déterminer la concentration des ions oxonium dans chacune des solutions S1 et S2.

Données utiles $\text{pH}(S_1) = 2{,}0$; $\text{pH}(S_2) = 3{,}4$

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

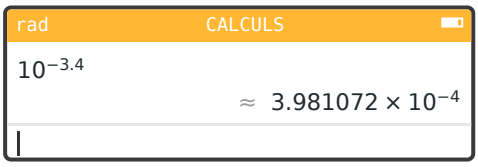
Solution S_1 : $[H_3O^+]_1 = 10^{-2{,}0} = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Solution S_2 : $[H_3O^+]_2 = 10^{-3{,}4} = 4{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[H_3O^+]_1 = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[H_3O^+]_2 = 4{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

COMPRENDRE
Un pH donné au dixième ne permet pas de garantir plus de deux chiffres significatifs sur la concentration : on écrit $4{,}0 \times 10^{-4}$ et non $3{,}98 \times 10^{-4}$.

À LA CALCULATRICE



2.2.1 Pour un volume V de solution d'un acide HA de concentration apportée c, dresser le tableau d'avancement de la réaction de HA avec l'eau.

Quantité initiale d'acide apporté : $n_0(HA) = cV$. L'eau est le solvant, en large excès.

Équation : $HA\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + A^-\,(aq)$

État	Av.	$n(HA)$	$n(H_2O)$	$n(H_3O^+)$	$n(A^-)$
initial	0	cV	excès	0	0
en cours	x	$cV - x$	excès	x	x
final	x_f	$cV - x_f$	excès	x_f	x_f

À l'état final : $n(H_3O^+) = n(A^-) = x_f$ et $n(HA) = cV - x_f$ (quantités en mol).

COMPRENDRE
Si la transformation était totale, HA serait entièrement consommé : $cV - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = cV$. Cette valeur sert à la question suivante.

2.2.2 Déterminer le taux d'avancement final de la réaction de HA avec l'eau en fonction du pH de la solution et de la concentration c.

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

D'après le tableau : $x_f = n(H_3O^+)_f = [H_3O^+]_f \times V = 10^{-pH} \times V$ et $x_{max} = c\,V$.

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

$$\boxed{\tau = \frac{10^{-pH}}{c}}$$

PIÈGE
Confondre x_f et x_{max} : x_f se déduit de la mesure du pH, x_{max} de l'hypothèse d'une transformation totale.

2.3 En déduire les valeurs numériques du taux d'avancement final pour les solutions S1 et S2. Conclure.

Données utiles $c = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH}(S_1) = 2{,}0$; $\text{pH}(S_2) = 3{,}4$

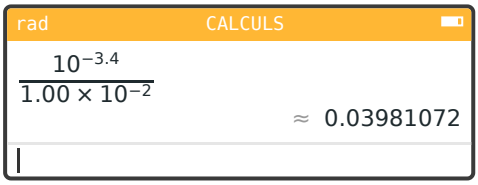
Solution S_1 : $\tau_1 = \dfrac{10^{-2{,}0}}{1{,}00 \times 10^{-2}} = 1{,}0$

Solution S_2 : $\tau_2 = \dfrac{10^{-3{,}4}}{1{,}00 \times 10^{-2}} = 4{,}0 \times 10^{-2}$

$\tau_1 = 1{,}0$: la réaction du chlorure d'hydrogène avec l'eau est **totale**.
$\tau_2 = 4{,}0 \times 10^{-2}$, soit 4 % : celle de l'acide éthanoïque est **très limitée**.

COMPRENDRE
Réponse à la question de Mickaël : à concentration égale, deux acides n'ont pas le même pH. L'acide chlorhydrique est un acide fort, l'acide éthanoïque un acide faible, qui libère 25 fois moins d'ions oxonium ici.

À LA CALCULATRICE



3.1 Décrire le mode opératoire pour préparer avec précision 100 mL de solution fille diluée 10 fois à partir d'une solution mère.

Lors d'une dilution, la quantité de soluté est conservée : $c_m V_m = c_f V_f$.
Avec $c_f = \dfrac{c_m}{10}$, le volume à prélever est $V_m = \dfrac{V_f}{10} = 10{,}0\ \text{mL}$.

- Verser un peu de solution mère dans un bécher.
- Y prélever $10{,}0\ \text{mL}$ avec une pipette jaugée munie d'une propipette.
- Introduire ce prélèvement dans une fiole jaugée de $100\ \text{mL}$.
- Ajouter de l'eau distillée jusqu'aux deux tiers, boucher, agiter.
- Compléter à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, boucher, homogénéiser.

Matériel : pipette jaugée de $10{,}0\ \text{mL}$ et fiole jaugée de $100\ \text{mL}$.

PIÈGE
« Avec précision » impose la verrerie jaugée. Une éprouvette graduée ou un bécher pour mesurer les volumes fait perdre les points.

3.2 Après dilution, dans chaque cas, la concentration des ions oxonium a-t-elle été divisée par 10 ? Justifier.

Données utiles pH des solutions filles : 3,0 (acide chlorhydrique) et 3,9 (acide éthanoïque) ; concentrations avant dilution (2.1)

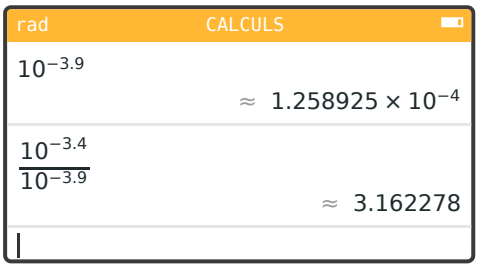
Acide chlorhydrique dilué : $[H_3O^+]'_1 = 10^{-3,0} = 1,0 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$, soit $\dfrac{[H_3O^+]_1}{[H_3O^+]'_1} = \dfrac{1,0 \times 10^{-2}}{1,0 \times 10^{-3}} = 10.$

Acide éthanoïque dilué : $[H_3O^+]'_2 = 10^{-3,9} = 1,3 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$, soit $\dfrac{[H_3O^+]_2}{[H_3O^+]'_2} = \dfrac{4,0 \times 10^{-4}}{1,3 \times 10^{-4}} \approx 3.$

La concentration en ions oxonium est divisée par 10 pour l'acide chlorhydrique, mais seulement par 3 environ pour l'acide éthanoïque.

MÉTHODE
Diviser $[H_3O^+]$ par 10 revient à augmenter le pH d'une unité. Ici le pH passe de 2,0 à 3,0 pour l'acide fort, mais seulement de 3,4 à 3,9 pour l'acide faible.

À LA CALCULATRICE



3.3 Dans le cas de l'acide éthanoïque, dans quel sens s'est déplacé l'équilibre du système ? Justifier.

Données utiles $\tau = \dfrac{10^{-pH}}{c}$ (2.2.2) ; solution fille : $c' = 1,00 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$, $pH = 3,9$; $\tau_2 = 4,0 \times 10^{-2}$ (2.3)

Taux d'avancement final dans la solution diluée :

$$\tau'_2 = \frac{10^{-3,9}}{1,00 \times 10^{-3}} = 0,13$$

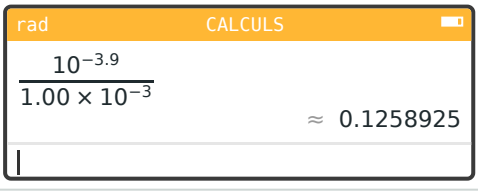
Avant dilution, $\tau_2 = 0,040$. Le taux d'avancement final a augmenté : une plus grande proportion des molécules d'acide éthanoïque a réagi avec l'eau.

$\tau'_2 = 0,13 > \tau_2 = 0,040$: l'équilibre s'est déplacé dans le **sens direct** (formation de CH_3COO^- et H_3O^+).

PIÈGE
La concentration en ions oxonium diminue malgré le déplacement dans le sens direct : c'est la proportion d'acide dissocié qui augmente, pas la concentration.

COMPRENDRE
Autre justification : juste après l'ajout d'eau, toutes les concentrations sont divisées par 10, donc le quotient de réaction aussi. Il devient inférieur à la constante d'équilibre : le système évolue dans le sens direct.

À LA CALCULATRICE



4.1 Pour la solution S2, calculer la valeur de l'expression $\dfrac{[CH_3COO^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}}$.

Données utiles $c = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 3{,}4$

D'après le tableau d'avancement (2.2.1), la réaction forme autant d'ions éthanoate que d'ions oxonium :

$$[CH_3COO^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = 10^{-\text{pH}}$$

L'acide restant vaut $[CH_3COOH]_{éq} = \dfrac{cV - x_f}{V} = c - 10^{-\text{pH}}$.

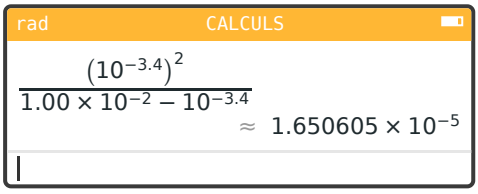
$$\frac{[CH_3COO^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}} = \frac{\left(10^{-\text{pH}}\right)^2}{c - 10^{-\text{pH}}} = \frac{\left(10^{-3{,}4}\right)^2}{1{,}00 \times 10^{-2} - 10^{-3{,}4}}$$

L'expression vaut $1{,}7 \times 10^{-5}$ (sans unité, les concentrations étant rapportées à $c^\circ = 1\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

PIÈGE
Écrire $[CH_3COOH]_{éq} = c$. L'approximation est tolérable ici (4 % d'écart), mais la valeur rigoureuse est $c - [H_3O^+]_{éq}$.

MÉTHODE
Garder $10^{-3{,}4}$ dans la calculatrice plutôt que la valeur arrondie $4{,}0 \times 10^{-4}$, pour ne pas cumuler les arrondis.

À LA CALCULATRICE

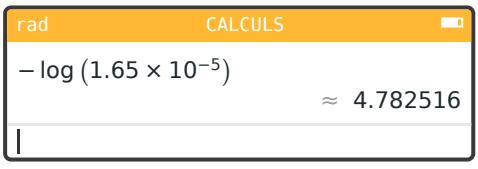


4.2 On obtient la même valeur pour la solution diluée 10 fois. Quel nom donne-t-on à cette valeur caractéristique du couple CH_3COOH/CH_3COO^- ?

C'est la **constante d'acidité** K_A du couple $CH_3COOH\,(aq)/CH_3COO^-\,(aq)$.

COMPRENDRE
K_A ne dépend que de la température, pas de la concentration apportée. Ici $\text{p}K_A = -\log K_A \approx 4{,}8$, valeur connue pour ce couple à 25 °C.

À LA CALCULATRICE



5.1.1 Écrire l'équation de la réaction entre les solutions d'acide éthanoïque et d'hydroxyde de sodium.

L'acide CH_3COOH cède un proton à la base HO^- ; les ions sodium sont spectateurs.

$$CH_3COOH\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow CH_3COO^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

PIÈGE
Faire figurer Na^+ dans l'équation, ou écrire H_3O^+ comme réactif : l'acide éthanoïque est faible, il est présent surtout sous la forme CH_3COOH.

5.1.2 Cette réaction peut servir de support au titrage. Citer au moins une propriété de la transformation chimique.

La transformation doit être **totale** et **rapide** (et la réaction doit être la seule à consommer le réactif titré).

5.2 Donner, en la justifiant, l'expression de la concentration c_1 en acide éthanoïque du vinaigre dilué 10 fois en fonction de V_1, c_B et V_{BE}. Calculer c_1.

Données utiles $V_1 = 20{,}0\ \text{mL}$; $c_B = 0{,}100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_{BE} = 23{,}8\ \text{mL}$

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de l'équation (1 pour 1) :

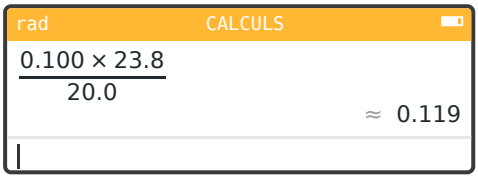
$n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{initial}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}}$, soit $c_1 V_1 = c_B V_{BE}$.

$$c_1 = \frac{c_B\, V_{BE}}{V_1} = \frac{0{,}100 \times 23{,}8}{20{,}0}$$

$c_1 = 0{,}119\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

COMPRENDRE
Les deux volumes peuvent rester en mL : leur rapport est sans unité. Trois chiffres significatifs, comme toutes les données.

À LA CALCULATRICE



5.3.1 En déduire la concentration c_0 du vinaigre en acide éthanoïque.

Données utiles $c_1 = 0{,}119\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5.2)

Le vinaigre a été dilué 10 fois avant le titrage : $c_0 = 10\, c_1 = 10 \times 0{,}119$.

$c_0 = 1{,}19\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

5.3.2 Montrer que la masse m_a d'acide éthanoïque dissous dans 1,00 L de vinaigre est $m_a = 71{,}4\ \text{g}$.

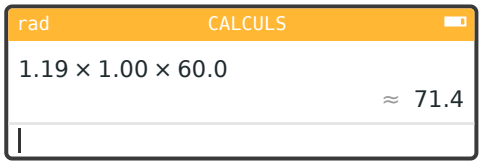
Données utiles $c_0 = 1{,}19\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (5.3.1) ; $M = 60{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $V = 1{,}00\ \text{L}$

Quantité d'acide dans le volume V : $n_a = c_0\, V$. Masse correspondante : $m_a = n_a\, M = c_0\, V\, M$.

$$m_a = 1{,}19 \times 1{,}00 \times 60{,}0$$

$m_a = 71{,}4\ \text{g}$: c'est bien la valeur annoncée.

À LA CALCULATRICE



5.3.3 En déduire le volume V_a d'acide éthanoïque pur correspondant à cette masse m_a.

Données utiles $m_a = 71{,}4\ \text{g}$ (5.3.2) ; $\rho_A = 1{,}05\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

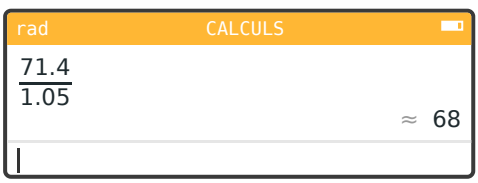
Par définition de la masse volumique : $\rho_A = \dfrac{m_a}{V_a}$, donc

$$V_a = \frac{m_a}{\rho_A} = \frac{71{,}4}{1{,}05}$$

$V_a = 68{,}0\ \text{mL}$

PIÈGE
Utiliser ρ_V, la masse volumique du vinaigre : il s'agit ici du volume d'acide **pur**, donc de ρ_A.

À LA CALCULATRICE



5.3.4 Parmi les rapports $\dfrac{m_a}{\text{masse de 1 L de vinaigre}}$ et $\dfrac{V_a\,(\text{mL})}{1000}$, lequel correspond au pourcentage d'acidité ? Justifier.

Données utiles $m_a = 71{,}4$ g (5.3.2) ; $V_a = 68{,}0$ mL (5.3.3) ; $\rho_V = 1{,}02\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; étiquette : 7,0 %

Masse de $1{,}00\ \text{L} = 1{,}00 \times 10^3$ mL de vinaigre : $m_V = \rho_V\, V = 1{,}02 \times 1{,}00 \times 10^3 = 1{,}02 \times 10^3$ g.

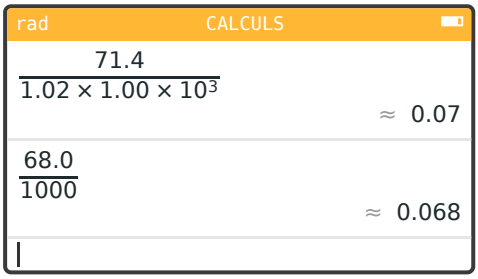
Rapport massique : $\dfrac{m_a}{m_V} = \dfrac{71{,}4}{1{,}02 \times 10^3} = 7{,}00 \times 10^{-2}$, soit 7,00 %.

Rapport volumique : $\dfrac{V_a}{1000} = \dfrac{68{,}0}{1000} = 6{,}80 \times 10^{-2}$, soit 6,80 %.

Le rapport $\dfrac{m_a}{\text{masse de 1 L de vinaigre}}$ redonne les 7,0 % de l'étiquette : le pourcentage d'acidité est un **pourcentage massique**.

COMPRENDRE
Les deux rapports ne diffèrent que de 0,2 point : une légère erreur sur V_{BE} suffirait à inverser la conclusion. C'est pourquoi Mickaël cherche à confirmer son titrage à la question suivante.

À LA CALCULATRICE



5.4 Parmi l'hélianthine, le bleu de bromothymol et la phénolphtaléine, quel indicateur coloré convient le mieux pour ce titrage ? Justifier.

Données utiles $\text{pH}_E = 8{,}4$; zones de virage : hélianthine 3,1 – 4,4 ; bleu de bromothymol 6,0 – 7,6 ; phénolphtaléine 8,2 – 10,0

Un indicateur coloré convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

Ici $\text{pH}_E = 8{,}4$: seule la zone de virage 8,2 – 10,0 le contient.

L'indicateur le mieux adapté est la **phénolphtaléine**.

COMPRENDRE
Le pH à l'équivalence est supérieur à 7 car la solution contient alors la base éthanoate CH_3COO^-. Avec l'hélianthine, le changement de couleur se produirait bien avant l'équivalence.