Un conservateur alimentaire

Bac S 2007 Nouvelle-Calédonie rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

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

L'acide benzoïque cède un ion H^+ à l'eau, base du couple H_3O^+/H_2O :

$$C_6H_5CO_2H\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons C_6H_5CO_2^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$$

PIÈGE
Ne pas confondre avec l'équation de dissolution du solide donnée par l'énoncé : ici l'acide est déjà dissous, noté (aq), et il réagit avec l'eau en formant H_3O^+.

1.2 Déterminer la concentration molaire apportée c dans un litre de solution saturée à 24 °C, puis la solubilité s en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données utiles $m = 3{,}26$ g dissous au maximum dans $V = 1{,}00$ L ; $M = 122\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Quantité de matière dissoute : $n = \dfrac{m}{M}$, donc

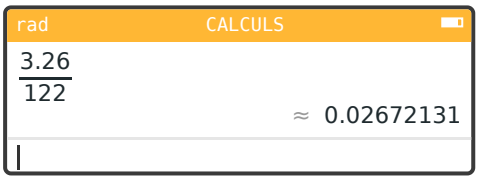
$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M\,V} = \frac{3{,}26}{122 \times 1{,}00} = 2{,}67 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solubilité est la quantité de matière maximale dissoute par litre de solution : dans une solution saturée, elle est égale à la concentration apportée.

$$s = c = 2{,}67 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme m et M. La concentration « apportée » compte tout l'acide dissous, qu'il soit resté sous forme acide ou devenu ion benzoate.

À LA CALCULATRICE



1.3 Déterminer l'avancement maximal de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau dans 20,0 mL de solution saturée.

Données utiles $s = 2{,}67 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (1.2) ; $V_0 = 20{,}0$ mL

Quantité initiale d'acide : $n_0 = s\,V_0$. Au cours de la transformation, il reste $n_0 - x$ d'acide ; l'eau, solvant, est en excès.

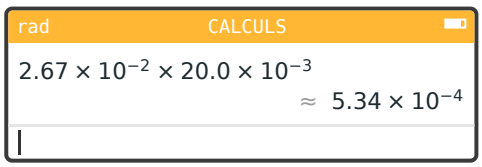
Si la transformation était totale, l'acide serait entièrement consommé : $n_0 - x_{max} = 0$.

$$x_{max} = s\,V_0 = 2{,}67 \times 10^{-2} \times 20{,}0 \times 10^{-3}$$

$$x_{max} = 5{,}34 \times 10^{-4}\ \text{mol}$$

PIÈGE
Le volume doit être converti en litres : $20{,}0\ \text{mL} = 20{,}0 \times 10^{-3}\ \text{L}$.

À LA CALCULATRICE



1.4 Le pH de la solution vaut 2,9. Déterminer l'avancement final puis le taux d'avancement final. La transformation est-elle totale ?

Données utiles $\mathrm{pH} = 2{,}9$; $V_0 = 20{,}0$ mL ; $x_{max} = 5{,}34 \times 10^{-4}$ mol (1.3)

D'après l'équation, il se forme autant d'ions H_3O^+ que l'avancement : $n(H_3O^+)_f = x_f$. Or $[H_3O^+]_f = 10^{-\mathrm{pH}}$, donc

$$x_f = 10^{-\mathrm{pH}} \times V_0 = 10^{-2{,}9} \times 20{,}0 \times 10^{-3} = 2{,}5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Taux d'avancement final :

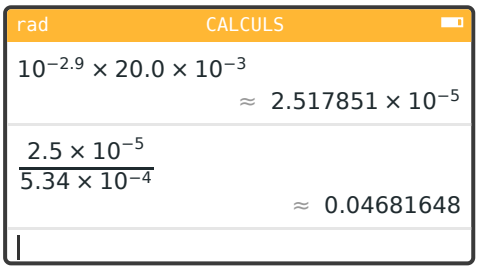
$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{2{,}5 \times 10^{-5}}{5{,}34 \times 10^{-4}} = 4{,}7 \times 10^{-2}$$

$x_f = 2{,}5 \times 10^{-5}$ mol ; $\tau \approx 4{,}7$ %, très inférieur à 100 % : la transformation n'est **pas totale**, elle est très limitée.

COMPRENDRE
Le pH n'est donné qu'au dixième : x_f et τ ne méritent pas plus de deux chiffres significatifs.

MÉTHODE
Le volume se simplifie : $\tau = \frac{10^{-\mathrm{pH}}}{s}$. Le taux d'avancement se calcule aussi directement avec les concentrations.

À LA CALCULATRICE



1.5 Choisir, en justifiant, la conclusion adaptée : (a) la concentration en ion benzoate est sensiblement égale à celle de l'acide benzoïque ; (b) la concentration en acide benzoïque à l'équilibre est sensiblement égale à la concentration apportée.

Données utiles $\tau = 4{,}7 \times 10^{-2}$ (1.4) ; $c = 2{,}67 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} (1.2)

À l'équilibre : $[C_6H_5CO_2^-]_{éq} = \frac{x_f}{V_0} = \tau\, c$ et $[C_6H_5CO_2H]_{éq} = \frac{n_0 - x_f}{V_0} = c\,(1-\tau)$.

Avec $\tau = 4{,}7$ % : $[C_6H_5CO_2H]_{éq} \approx 0{,}95\, c$, alors que $[C_6H_5CO_2^-]_{éq} \approx 0{,}05\, c$, soit environ vingt fois moins.

Conclusion **(b)** : environ 95 % de l'acide apporté reste sous forme $C_6H_5CO_2H$, donc $[C_6H_5CO_2H]_{éq} \approx c$.

COMPRENDRE
C'est le cas de tout acide faible peu dissocié : comme τ est petit, on peut confondre la concentration de l'acide à l'équilibre avec la concentration apportée.

2.1 Écrire l'équation de la réaction modélisant la transformation ayant lieu lors du titrage de l'acide benzoïque.

L'acide benzoïque réagit avec les ions hydroxyde apportés par la solution d'hydroxyde de sodium :

$$C_6H_5CO_2H\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow C_6H_5CO_2^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

PIÈGE
Les ions Na^+ sont spectateurs : ils n'apparaissent pas dans l'équation. Une réaction support de titrage est totale, d'où la flèche simple.

2.2 Définir l'équivalence du titrage.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage : l'acide benzoïque et les ions HO^- versés sont tous deux entièrement consommés. C'est le moment où le réactif limitant change.

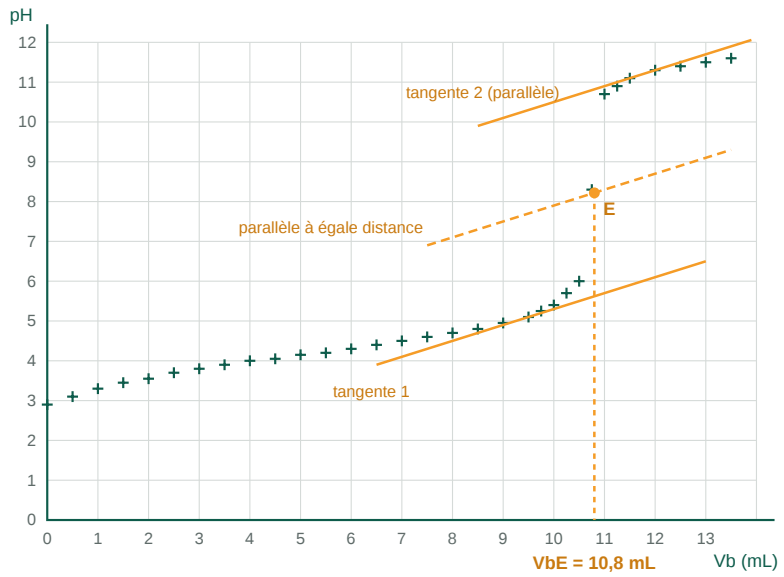
COMPRENDRE
Avant l'équivalence, le réactif limitant est HO^- (réactif titrant) ; après, c'est l'acide benzoïque (réactif titré), qui a disparu.

2.3 Déterminer par une méthode graphique, à faire apparaître sur la figure 9 de l'annexe, le volume V_{bE} de solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence.

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, dont on lit l'abscisse.

$V_{bE} = 10{,}8$ mL

MÉTHODE
Le saut de pH est presque vertical : quelle que soit l'inclinaison choisie pour les tangentes, le point E tombe entre les deux mesures qui encadrent le saut, vers 10,8 mL.



2.3 · Figure 9 de l'annexe complétée : méthode des tangentes parallèles

2.4 Calculer la concentration molaire c d'acide benzoïque dissous dans la solution. En déduire la solubilité de l'acide benzoïque à 24 °C.

Données utiles $c_b = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_p = 20{,}0$ mL ; $V_{bE} = 10{,}8$ mL (2.3)

À l'équivalence, la quantité d'ions HO^- versée est égale à la quantité d'acide initialement présente dans le prélèvement : $c\,V_p = c_b\,V_{bE}$.

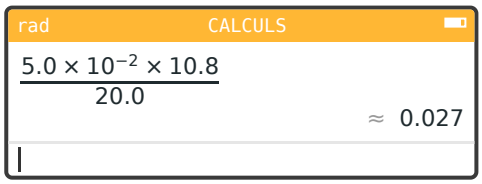
$$c = \frac{c_b\,V_{bE}}{V_p} = \frac{5{,}0 \times 10^{-2} \times 10{,}8}{20{,}0} = 2{,}7 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solution titrée est saturée, donc sa concentration est la solubilité.

$s = c = 2{,}7 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}, en accord avec la valeur de la question 1.2.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs seulement, comme c_b. Les deux volumes peuvent rester en mL puisque leurs unités se simplifient dans le rapport.

À LA CALCULATRICE



2.5 En déduire la masse maximale d'acide benzoïque que l'on peut dissoudre dans 100 mL de solution à 24 °C. La comparer à la masse introduite et expliquer l'expression « solution saturée ».

Données utiles $s = 2{,}7 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} (2.4) ; $M = 122$ g · mol^{-1} ; $V = 100$ mL ; masse introduite : 0,55 g

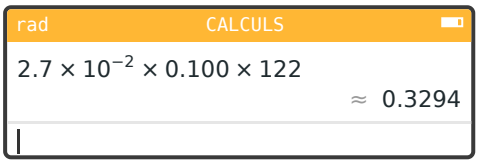
$$m_{max} = s\,V\,M = 2{,}7 \times 10^{-2} \times 0{,}100 \times 122 = 0{,}33 \text{ g}$$

La masse introduite, 0,55 g, est supérieure à m_{max} : tout l'acide ne peut pas se dissoudre à 24 °C. Il reste environ $0{,}55 - 0{,}33 = 0{,}22$ g de solide au fond du bécher.

$m_{max} = 0{,}33 \text{ g} < 0{,}55 \text{ g}$: la solution contient le maximum d'acide dissous et du solide subsiste, elle est **saturée**.

COMPRENDRE
C'est pourquoi le protocole prélève la solution « surnageante » : le liquide limpide au-dessus du solide, sans cristaux, qui fausseraient le titrage en se dissolvant au fur et à mesure.

À LA CALCULATRICE



3.1 Parmi les quatre équations proposées, une seule peut modéliser la courbe de la figure 10. Choisir l'expression correcte et justifier.

La courbe de la figure 10 croît et n'est pas une droite (a, $b > 0$).

- (1) $s = aT + b$ est affine, représentée par une droite : exclue ;
- (2) et (4) : e^{-aT} et $\dfrac{a}{T}$ diminuent quand T augmente : exclues ;
- (3) : quand T augmente, $-\dfrac{a}{T}$ augmente, donc $s = b\,e^{-a/T}$ augmente.

Seule l'expression **(3)** $s = b\,e^{-a/T}$ convient.

MÉTHODE
Pour départager des modèles, comparer d'abord le sens de variation, puis la forme (droite ou courbe). L'exponentielle est croissante : e^u varie dans le même sens que u.

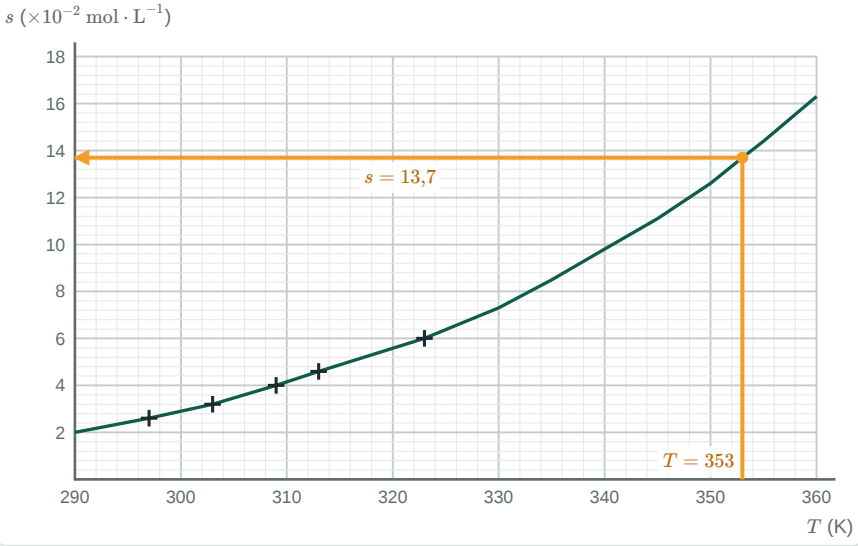
3.2 À l'aide de la figure 10, déterminer la solubilité s de l'acide benzoïque à une température de 80 °C.

$T = 80 + 273 = 353$ K ; sur la figure 10, la courbe a pour ordonnée environ 13,7 à cette abscisse.

$s \approx 1{,}4 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} à 80 °C (lecture : $13{,}7 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1})

PIÈGE
L'axe des abscisses est en kelvins : chercher 80 sur l'axe n'a pas de sens. L'axe des ordonnées est gradué en 10^{-2} mol · L^{-1}, facteur à ne pas oublier.

COMPRENDRE
Les mesures s'arrêtent à 50 °C (323 K) : au-delà, la courbe est le prolongement du modèle. La solubilité est environ cinq fois plus grande qu'à 24 °C, ce qui rend possible la recristallisation.



3.2 · Figure 10 du sujet, avec la lecture à $T = 353$ K