Un assouplissant "fait maison"

Bac 2023 Centres étrangers 2 Jour 1 · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

Q.1 Indiquer la verrerie nécessaire pour préparer 50,0 mL de solution S par dilution du vinaigre commercial.

Données utiles dilution au dixième ; volume de solution fille $V_S = 50{,}0$ mL

La solution est diluée 10 fois : le volume de vinaigre à prélever est $V_0 = \dfrac{V_S}{10} = \dfrac{50{,}0}{10} = 5{,}0$ mL.

Verrerie :

- un bécher, dans lequel on verse un peu de vinaigre commercial ;
- une pipette jaugée de 5,0 mL munie d'un dispositif d'aspiration, pour le prélèvement ;
- une fiole jaugée de 50,0 mL avec son bouchon, complétée à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Pipette jaugée de 5,0 mL et fiole jaugée de 50,0 mL (plus un bécher de prélèvement).

PIÈGE
Citer une éprouvette graduée ou un bécher pour mesurer les volumes : seule la verrerie jaugée garantit la précision attendue. Donner les deux contenances, sinon la réponse est incomplète.

MÉTHODE
Dilution d'un facteur F : $V_{\text{mère}} = \dfrac{V_{\text{fille}}}{F}$. La pipette jaugée prélève la solution mère, la fiole jaugée fixe le volume de la solution fille.

Q.2 Écrire l'équation de la réaction support du titrage entre l'ion hydroxyde et l'acide éthanoïque.

L'acide CH_3COOH cède un ion H^+ à la base HO^- :

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

COMPRENDRE
Une réaction support de titrage est totale : on écrit une flèche simple, pas une double flèche. L'ion sodium Na^+, spectateur, ne figure pas dans l'équation.

Q.3 À l'aide de la figure 1, montrer que la concentration C_{com} en acide éthanoïque apporté dans le vinaigre commercial est égale à $1{,}4\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données utiles $C_B = 0{,}10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; prise d'essai $V = 10{,}0$ mL ; solution S : vinaigre dilué 10 fois

Le volume à l'équivalence est l'abscisse du maximum de la courbe dérivée $\dfrac{\mathrm{d}pH}{\mathrm{d}V_B}$: on lit $V_E = 14{,}0$ mL.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques (1 pour 1) : $n(CH_3COOH)_{\text{titré}} = n(HO^-)_{\text{versé}}$, soit $C_S \times V = C_B \times V_E$.

$$C_S = \frac{C_B \times V_E}{V} = \frac{0{,}10 \times 14{,}0}{10{,}0} = 0{,}14\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

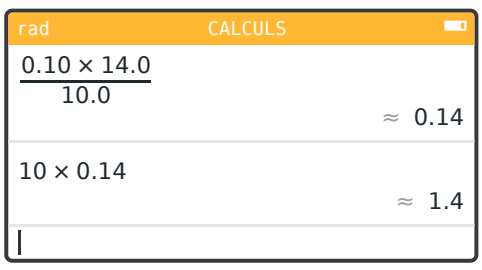
Le vinaigre a été dilué 10 fois : $C_{com} = 10 \times C_S = 10 \times 0{,}14$.

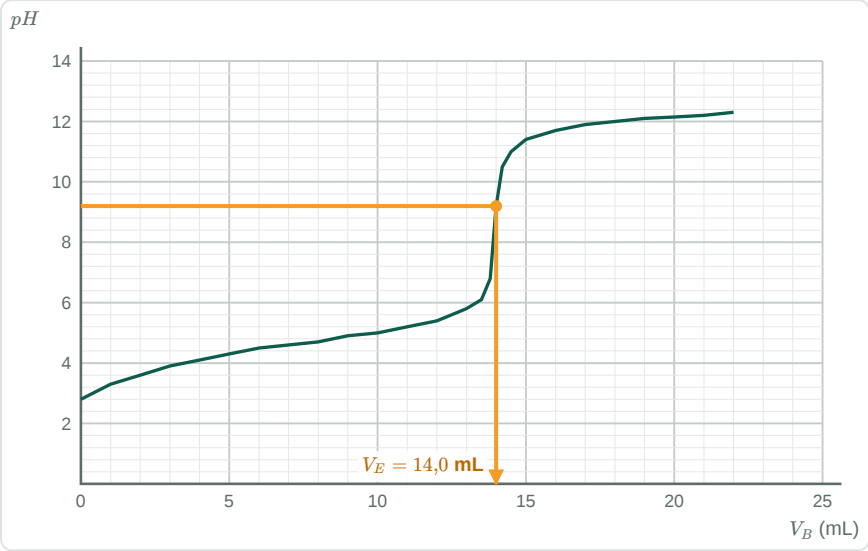
$C_{com} = 1{,}4\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, valeur attendue.

PIÈGE
S'arrêter à $C_S = 0{,}14\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: c'est la concentration de la solution diluée. Le facteur 10 de la dilution redonne celle du vinaigre commercial.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C_B, la donnée la moins précise. Les volumes restent en mL dans le quotient $\dfrac{V_E}{V}$: les unités se simplifient.

À LA CALCULATRICE





Q.3 · Allure de la courbe $pH = f(V_B)$ de la figure 1 : le saut de pH, où la dérivée est maximale, repère V_E

Q.4 En déduire le pourcentage massique en acide éthanoïque obtenu expérimentalement et le comparer à la valeur annoncée par le fabricant.

Données utiles $C_{com} = 1{,}4\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Q.3) ; $\rho = 1{,}01\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $M_H = 1{,}0$, $M_C = 12{,}0$, $M_O = 16{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $u(\%) = 0{,}2\ \%$; valeur du fabricant : 8 %

Masse molaire de l'acide éthanoïque $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$: $M = 2\times 12{,}0 + 4\times 1{,}0 + 2\times 16{,}0 = 60{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On raisonne sur $V = 1{,}000$ L de vinaigre :

- masse d'acide : $m_{\text{acide}} = C_{com}\times V\times M$;
- masse de solution : $m_{\text{sol}} = \rho\times V$, avec $\rho = 1{,}01\times 10^3\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$P = \frac{m_{\text{acide}}}{m_{\text{sol}}} = \frac{C_{com}\times M}{\rho} = \frac{1{,}4\times 60{,}0}{1{,}01\times 10^3} = 0{,}083 \quad \text{soit } P = 8{,}3\ \%$$

Comparaison avec la valeur de référence $P_{\text{ref}} = 8\ \%$:

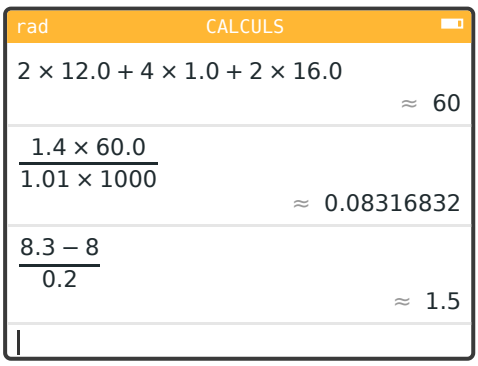
$$z = \frac{|P - P_{\text{ref}}|}{u(\%)} = \frac{8{,}3 - 8}{0{,}2} = 1{,}5$$

$P = 8{,}3\ \%$; $z = 1{,}5 < 2$: le résultat est compatible avec les 8 % annoncés par le fabricant.

PIÈGE
Garder ρ en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ avec C_{com} en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$: le pourcentage sort mille fois trop grand. Convertir : $1{,}01\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1} = 1{,}01\times 10^3\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

MÉTHODE
Comparer une mesure à une valeur de référence : calculer $z = \frac{|x_{\text{mes}} - x_{\text{ref}}|}{u(x)}$. Si $z \leq 2$, la mesure est compatible avec la référence.

À LA CALCULATRICE



Q.5 En utilisant éventuellement un tableau d'avancement, montrer qu'à l'équilibre $K_A = \dfrac{[H_3O^+]_{éq}^2}{(C_S - [H_3O^+]_{éq}) \times c^\circ}$ (relation 1).

On considère un volume V de solution S. Avancement de la réaction $CH_3COOH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons CH_3COO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$:

- état initial : $n(CH_3COOH) = C_S V$; $n(CH_3COO^-) = 0$; $n(H_3O^+) = 0$; l'eau est le solvant ;
- état d'équilibre : $n(CH_3COOH) = C_S V - x_{éq}$; $n(CH_3COO^-) = x_{éq}$; $n(H_3O^+) = x_{éq}$.

En divisant par V : $[CH_3COO^-]_{éq} = [H_3O^+]_{éq} = \dfrac{x_{éq}}{V}$ et $[CH_3COOH]_{éq} = C_S - \dfrac{x_{éq}}{V} = C_S - [H_3O^+]_{éq}$.

Par définition de la constante d'acidité :

$$K_A = \frac{[CH_3COO^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq} \times c^\circ}$$

On remplace les deux concentrations par leurs expressions :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{éq}^2}{(C_S - [H_3O^+]_{éq}) \times c^\circ}$$: c'est la relation 1.

PIÈGE
Écrire $[CH_3COOH]_{éq} = C_S$: l'acide qui a réagi doit être retranché. Ne pas faire figurer l'eau, solvant, dans l'expression de K_A.

COMPRENDRE
La réaction produit autant d'ions éthanoate que d'ions oxonium : c'est cette égalité qui fait apparaître le carré au numérateur.

Q.6 En déduire la valeur du pH de la solution diluée S et montrer qu'elle est cohérente avec celle lue sur la courbe de titrage.

Données utiles $pK_A = 4{,}8$; $C_S = 0{,}14\ mol \cdot L^{-1}$ (Q.3) ; $c^\circ = 1\ mol \cdot L^{-1}$; relation 1 sous forme d'équation du second degré

$K_A = 10^{-pK_A} = 10^{-4{,}8} = 1{,}6 \times 10^{-5}$.

On pose $h = [H_3O^+]_{éq}$ (en $mol \cdot L^{-1}$). L'équation à résoudre est $h^2 + K_A\,h - K_A\,C_S = 0$, soit :

$$h^2 + 10^{-4{,}8}\,h - 10^{-4{,}8} \times 0{,}14 = 0$$

Discriminant : $\Delta = K_A^2 + 4\,K_A\,C_S > 0$. Une concentration est positive, on ne garde que la racine positive :

$$h = \frac{-K_A + \sqrt{K_A^2 + 4\,K_A\,C_S}}{2} = 1{,}5 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$

$$pH = -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{éq}}{c^\circ}\right) = -\log\left(1{,}48 \times 10^{-3}\right) = 2{,}8$$

Sur la figure 1, pour $V_B = 0$ mL (solution S seule, avant tout ajout), on lit $pH \approx 2{,}8$.

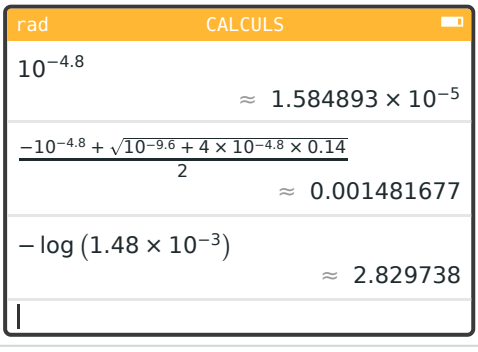
$pH = 2{,}8$: la valeur calculée est cohérente avec le pH initial lu sur la courbe de titrage.

PIÈGE
Utiliser $C_{com} = 1{,}4\ mol \cdot L^{-1}$ au lieu de C_S : c'est la solution diluée S qui est titrée. Garder la racine négative n'a aucun sens pour une concentration.

COMPRENDRE
$[H_3O^+]_{éq}$ vaut environ 1 % de C_S : l'acide éthanoïque est faible, très peu dissocié. Le pH, comme le pK_A, se donne avec un seul chiffre après la virgule.

MÉTHODE
Le pH d'une solution titrée, avant tout ajout, se lit à $V_B = 0$ sur la courbe de titrage : c'est le point de comparaison avec le calcul.

À LA CALCULATRICE



Q.7 Expliquer l'effervescence observée après l'ajout du vinaigre. Une équation de réaction est attendue.

Données utiles $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4{,}8$; $pK_A(CO_2,H_2O/HCO_3^-) = 6{,}4$

L'acide éthanoïque du vinaigre réagit avec l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^-, base du couple $CO_2,H_2O/HCO_3^-$, apporté par le bicarbonate de soude :

$$CH_3COOH\,(aq) + HCO_3^-\,(aq) \longrightarrow CH_3COO^-\,(aq) + CO_2,H_2O\,(aq)$$

Cette réaction produit du dioxyde de carbone dissous. Dès que sa concentration maximale dans l'eau est atteinte, le dioxyde de carbone formé quitte la solution sous forme de gaz : des bulles se dégagent.

L'effervescence est un dégagement de $CO_2\,(g)$, produit par la réaction acide-base entre CH_3COOH et HCO_3^-.

PIÈGE
Faire jouer à HCO_3^- son rôle d'acide (couple HCO_3^-/CO_3^{2-}) : face à l'acide éthanoïque il se comporte en base, et c'est ce qui forme CO_2.

COMPRENDRE
L'ion HCO_3^- est une espèce amphotère : acide dans un couple, base dans l'autre. L'acide éthanoïque ($pK_A = 4{,}8$) est plus fort que CO_2,H_2O ($pK_A = 6{,}4$) : la réaction est favorisée.

Q.8 Indiquer l'espèce prédominante parmi celles des couples HCO_3^-/CO_3^{2-} et $CO_2,H_2O/HCO_3^-$ dans l'eau de rinçage, puis celle qui prédomine au sein du couple CH_3COOH/CH_3COO^-. Justifier.

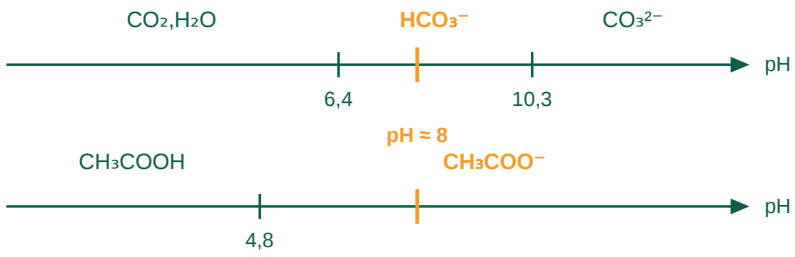
Données utiles eau de rinçage : $pH \approx 8$; pK_A : 4,8 (CH_3COOH/CH_3COO^-) ; 6,4 ($CO_2,H_2O/HCO_3^-$) ; 10,3 (HCO_3^-/CO_3^{2-})

Dans un couple, l'acide prédomine si $pH < pK_A$ et la base prédomine si $pH > pK_A$.

- $pH \approx 8 > 6{,}4$: HCO_3^- prédomine sur CO_2,H_2O ;
- $pH \approx 8 < 10{,}3$: HCO_3^- prédomine sur CO_3^{2-} ;
- $pH \approx 8 > 4{,}8$: CH_3COO^- prédomine sur CH_3COOH.

Dans l'eau de rinçage, les espèces prédominantes sont HCO_3^- et CH_3COO^-.

MÉTHODE
Tracer un axe de pH, y placer les pK_A, écrire l'acide à gauche et la base à droite de chaque pK_A, puis repérer le pH de la solution.



Q.8 · Diagrammes de prédominance : en orange, le pH de l'eau de rinçage et les espèces qui prédominent

Q.9 En déduire comment l'assouplissant joue son rôle.

Le linge devient rigide lorsque le calcaire $CaCO_3$ précipite entre les fibres, ce qui demande des ions Ca^{2+} libres et des ions CO_3^{2-} en grande quantité.

Avec l'assouplissant, l'eau de rinçage a un pH voisin de 8 :

- ce pH est nettement inférieur à 10,3 : l'ion carbonate CO_3^{2-} est très minoritaire devant HCO_3^- (Q.8) ;
- ce pH est supérieur à 4,8 : l'ion éthanoate CH_3COO^- prédomine (Q.8) et peut capter les ions calcium Ca^{2+}.

Peu d'ions CO_3^{2-} et des ions Ca^{2+} captés par CH_3COO^- : le calcaire ne précipite pas, les fibres restent souples.

PIÈGE
Ne citer qu'un seul des deux effets. La réponse complète s'appuie sur les deux prédominances établies à la question précédente et sur le texte du sujet (ions éthanoate qui captent le calcium).