

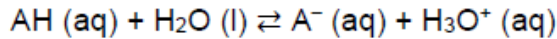
Exercice 1 : Extrait Bac 2023 Réunion Jour 2 : L'acide butyrique

PARTIE A : Étude d'une solution aqueuse d'acide butyrique

On notera dans cette partie, pour simplifier, l'acide butyrique $AH_{(aq)}$ et sa base conjuguée $A^{-}_{(aq)}$.

On considère un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide butyrique de concentration en quantité de matière $C = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La mesure du pH de la solution donne $pH = 4,5$.

L'acide butyrique réagit avec l'eau selon l'équation de réaction suivante :



A.1. Donner l'expression du taux d'avancement final τ de la réaction étudiée en fonction de l'avancement final x_f et de l'avancement maximal x_{max} .

A.2. Exprimer l'avancement maximal x_{max} en fonction de C et V .

A.3. Exprimer la valeur de l'avancement final x_f en fonction du pH et de V .

A.4. Calculer le taux d'avancement final τ et justifier que l'acide butyrique est un acide faible.

On montre que les concentrations en quantité de matière à l'équilibre peuvent s'exprimer de la manière suivante :

$$[AH(aq)]_{eq} = C \times (1 - \tau) \text{ pour l'acide butyrique,}$$

$$[A^{-}(aq)]_{eq} = C \times \tau \text{ pour sa base conjuguée.}$$

A.5.1. Exprimer la constante d'acidité K_A de la réaction en fonction de τ et C .

A.5.2. En déduire la valeur du pK_A de l'acide butyrique.

Exercice 2 : (**dernière question difficile**) Extrait Bac 2023 Réunion Jour 1: L'eau de boisson des poules.

Donnée : l'acide acétique : $C_2H_4O_2 (aq) / C_2H_3O_2^{-}(aq)$ $pK_A = 4,8$

Dans un élevage, l'eau de boisson des poules doit être constamment traitée. Elle doit être désinfectée tout au long de la chaîne de distribution, par exemple avec du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , aussi appelé eau oxygénée.

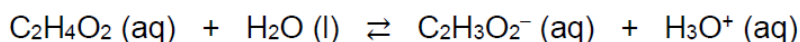
Afin d'éviter le développement d'une flore intestinale pathogène et de servir de vermifuge, le pH de l'eau doit être constamment maintenu entre 5,5 et 6,5.

PARTIE B : Le traitement de l'eau de boisson des poules d'un particulier

Un particulier possédant des poules doit aussi acidifier l'eau de boisson pour le bien-être et la bonne santé de ses poules. Le pH de cette eau doit être de 6 environ. Pour cela, il dilue du vinaigre dans de l'eau et obtient ainsi une solution aqueuse d'acide acétique de concentration en quantité de matière $c_3 = 1,60 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

B.2. L'acide acétique en solution

L'équation de la réaction modélisant la transformation chimique entre l'acide acétique et l'eau s'écrit :



B.2.1 Représenter le diagramme de prédominance associé au couple $C_2H_4O_2 (aq) / C_2H_3O_2^{-} (aq)$.

B.2.2 Exprimer la constante d'acidité K_A du couple $C_2H_4O_2 (aq) / C_2H_3O_2^{-} (aq)$.

B.2.3 À partir de l'expression de la constante d'acidité K_A , retrouver la relation :

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[C_2H_3O_2^{-}(aq)]}{[C_2H_4O_2(aq)]} \right)$$

B.2.4 Calculer le *pH* réel de cette solution et vérifier si le particulier respecte la norme d'acidification pour l'eau de boisson de ses poules.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'est pas aboutie. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

Exercice 3 : Extrait Bac Septembre 2022 Métropole Jour 1 : L'acide méthanoïque

Donnée :

➤ couple acide-base acide méthanoïque / ion méthanoate : $\text{HCOOH}(\text{aq}) / \text{HCOO}^-(\text{aq})$

La valeur tabulée de la constante d'acidité associée à ce couple est égale à $1,75 \times 10^{-4}$ à 25 °C.

Q4. Écrire l'équation de la réaction dont la constante thermodynamique d'équilibre correspond à la constante d'acidité K_A du couple acide méthanoïque / ion méthanoate.

La valeur de K_A – à une température donnée – s'exprime avec la relation suivante en fonction de τ_f le taux d'avancement final :

$$K_A = \frac{\tau_f^2 \cdot c_A}{(1 - \tau_f) \cdot c^\circ}$$

Le taux d'avancement final τ_f vérifie une équation du 2nd degré de la forme :

$$A \cdot \tau_f^2 + B \cdot \tau_f + C = 0 \quad \text{avec } A, B \text{ et } C \text{ des constantes.}$$

Le calcul du taux d'avancement final est effectué à l'aide d'un programme écrit en langage Python dont un extrait est donné en figure 3.

```
4 # Demandes des valeurs utiles
5 cA=float(input("Indiquer la concentration apportée cA (en mol/L) de l'acide :"))
6 KA=float(input("Indiquer la valeur de la constate d'acidité KA :"))
7 C0 = 1.0 # valeur de la concentration standard en mol/L
8
9 # Equation du 2nd degré vérifiée par le taux d'avancement
10 # équation du type : A*tau^2 + *tau + C = 0
11 A = ? # expression de A
12 B = ? # expression de B
13 C = ? # expression de C
```

Figure 3. Extrait du programme écrit en langage Python

Q9. Compléter les lignes 11, 12 et 13 permettant au programme d'être exécuté. Détailler la démarche.

Pour une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration apportée égale à $8,8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le résultat obtenu par le programme est donné ci-dessous :

```
Indiquer la concentration apportée cA (en mol/L) de l'acide :0.088
Indiquer la valeur de la constante d'acidité KA :1.75e-4
Il y a 2 solutions possibles pour le taux d'avancement final :
tau1 = -0.046
tau2 = 0.044
```

Q10. À partir des résultats ci-dessus du programme, déterminer en justifiant si l'acide méthanoïque peut être considéré comme un acide fort ou un acide faible dans l'eau dans les conditions de l'expérience.

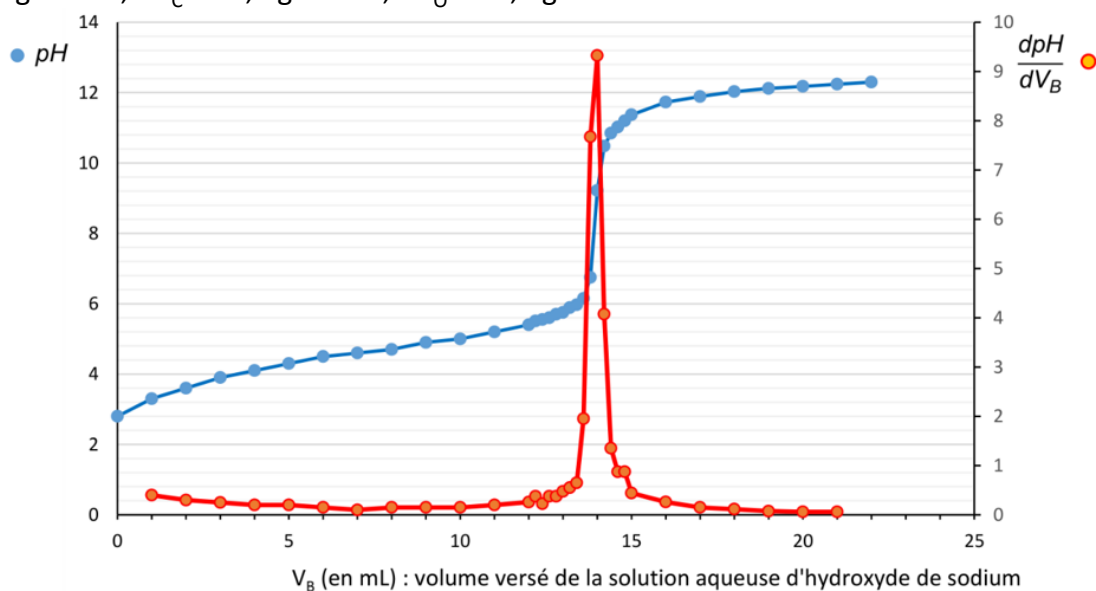
Exercice 4 : Extrait Bac 2023 Centres étrangers 2 Jour 1: Un assouplissant "fait maison"

A. Vinaigre commercial

Un vinaigre commercial à 8 % est une solution aqueuse d'acide éthanoïque de formule CH_3COOH contenant 8 g d'acide éthanoïque pour 100 g de solution. Pour vérifier la valeur de ce pourcentage, appelé pourcentage massique, on réalise un dosage par titrage à l'aide d'un suivi pH-métrique. La solution commerciale est diluée 10 fois. On obtient une solution notée S dont on prélève 10,0 mL que l'on titre par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration C_B égale à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données :

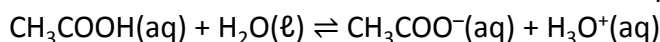
- masse volumique à $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ du vinaigre commercial : $\rho = 1,01 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$;
- couple acide éthanoïque / ion éthanoate : $pK_A (\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})) = 4,8$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$;
- couple eau / ion hydroxyde : $\text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{HO}^-(\text{aq})$;
- masses molaires atomiques :
 $M_H = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_C = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_O = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



- Q.2.** Écrire l'équation de la réaction support du titrage entre l'ion hydroxyde et l'acide éthanoïque.
- Q.3.** À l'aide de la figure 1, montrer que la concentration C_{com} en quantité de matière d'acide éthanoïque apportée dans le vinaigre commercial est égale à $1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Q.4.** En déduire le pourcentage massique en acide éthanoïque obtenu expérimentalement et le comparer à la valeur annoncée par le fabricant, sachant que l'incertitude-type du titrage sur le pourcentage massique vaut $u(\%) = 0,2 \%$.

On souhaite revenir maintenant à l'étude de la solution S de départ de concentration en quantité de matière notée C_S . On va déterminer le pH de cette solution S.

L'équation de la réaction modélisant la transformation entre l'acide éthanoïque et l'eau est :



- Q.5.** En utilisant éventuellement un tableau d'avancement, montrer qu'à l'équilibre la constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ peut s'exprimer de la manière suivante :

relation 1 :
$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{(C_S - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}) \times c^\circ} \quad \text{avec } c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

La relation 1 peut aussi s'écrire :
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2 + K_A \times c^\circ \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} - K_A \times C_S \times c^\circ = 0$$

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 :

- couple acide éthanoïque / ion éthanoate : $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})) = 4,8$;
- couple dioxyde de carbone aqueux / ion hydrogénocarbonate :

$$pK_A(\text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})) = 6,4 ;$$

- couple ion hydrogénocarbonate / ion carbonate : $pK_A(\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = 10,3$.

Le calcaire, de formule CaCO_3 , contribue à diminuer progressivement les espaces entre les fibres textiles, lorsqu'il est présent en grande quantité. Il réduit ainsi la souplesse du tissu. Les fibres deviennent rigides et la surface perd de sa douceur initiale. Pour l'éviter, il faut faire en sorte que le calcaire ne précipite pas et donc éviter la présence d'ions carbonate CO_3^{2-} et d'ions calcium Ca^{2+} libres en grande quantité. D'ailleurs, dans un assouplissant, des espèces chimiques anioniques telles que l'ion éthanoate CH_3COO^- peuvent « capter » des ions calcium.

L'ajout d'assouplissant permet d'obtenir une eau de rinçage dont le pH vaut environ 8.

Q.8. Indiquer l'espèce chimique prédominante parmi celles des couples $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ et $\text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ dans l'eau de rinçage. Indiquer également celle qui prédomine au sein du couple $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$. Justifier.

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

Exercice 5 : Extrait Bac Amérique du sud 2022 Jour 1 : Solution désinfectante

On s'intéresse dans ce sujet à un désinfectant pour les mains ayant pour principe actif l'acide lactique en solution aqueuse.

Données :

- 100 g de solution désinfectante contient 1,75 g d'acide lactique ;
- molaire de l'acide lactique : $M = 90,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- masse volumique de la solution désinfectante : $\rho = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$;
- pH de la solution désinfectante : $pH = 2,3$.
- On considère que l'acide lactique est la seule espèce acide présente dans la solution désinfectante.

3. Vérifier que la valeur de la concentration en acide lactique apporté dans la solution désinfectante est voisine de $C = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4. Rappeler la définition d'un acide de Brönsted.

5. Expliquer pourquoi, dans ces conditions, l'acide lactique est un acide faible. Un argument quantitatif est attendu.

On note AH la molécule d'acide lactique pour la suite de l'exercice.

6. Écrire l'équation de la réaction modélisant la mise en solution aqueuse de cet acide.

7. Compléter, **sur l'annexe 1 à rendre avec la copie**, le tableau d'avancement associé à cette transformation chimique à l'aide des notations de l'énoncé : C , pH , V et c° , avec $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, concentration standard.

8. En utilisant la question précédente, exprimer la constante d'acidité K_A du couple AH/A^- en fonction des différentes concentrations à l'équilibre. En déduire la valeur de cette constante d'acidité. Commenter, sachant que la valeur de référence du pK_A du couple acide lactique/ion lactate vaut 3,9.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

Exercice 1, partie A, question 7. Tableau d'avancement

Équation chimique		+ H ₂ O (ℓ) →			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	x = 0				
État final	x _f				

9. Un programme Python permet de tracer le diagramme de distribution du couple acide lactique/ion lactate noté AH/A⁻.

9.1. Établir, d'une part, la relation entre la concentration C en acide lactique apporté, $[AH]_{\text{éq}}$ et $[A^-]_{\text{éq}}$, et d'autre part la relation $pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$

9.2. À partir de ces deux relations, montrer que le pourcentage en acide AH, défini par $100 \times \frac{[AH]_{\text{éq}}}{C}$, peut s'écrire $\frac{100}{1+10^{(pH-pK_A)}}$

9.3. Un programme Python permet de tracer sur la figure 2 le diagramme de distribution du couple acide lactique/ion lactate noté AH/A⁻.

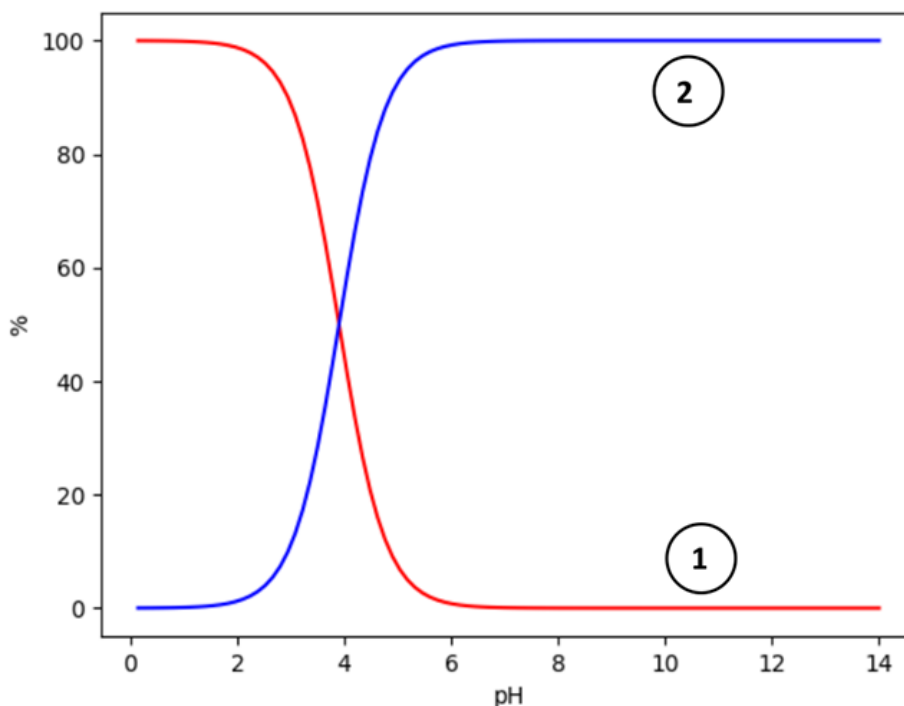


Figure 2. Diagramme de distribution du couple AH/A⁻

Indiquer à quelle espèce chimique correspond la courbe 1. Justifier. Expliquer comment il est possible de retrouver la valeur du pK_A à partir d'une lecture graphique.