

1. Session 2023 – Jour1 – Liban

EXERCICE 2 : UN ASSOUPLEISSANT « FAIT MAISON » (5 POINTS)

Les produits ménagers commerciaux sont une source importante de déchets qu'on cherche à réduire.

Dans cet exercice, on s'intéresse à la fabrication d'un assouplissant « fait maison » à partir de vinaigre commercial et de bicarbonate de soude.

A. Vinaigre commercial

Un vinaigre commercial à 8 % est une solution aqueuse d'acide éthanóique de formule CH_3COOH contenant 8 g d'acide éthanóique 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 :

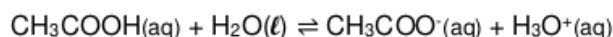
- masse volumique à $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ du vinaigre commercial : $\rho = 1,01 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$;
- couple acide éthanóique / ion éthanóate : $pK_A (\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})) = 4,8$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$;
- couple eau / ion 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.3. À l'aide de la figure 1, montrer que la concentration C_{com} en quantité de matière d'acide éthanóique apportée dans le vinaigre commercial est égale à $1,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

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 éthanóique 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 :

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

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.

B. Bicarbonate de soude

Le bicarbonate de soude acheté dans le commerce est un solide aussi appelé hydrogénocarbonate de sodium, de formule NaHCO_3 . C'est un ingrédient de base de nombreux cosmétiques ou produits ménagers « faits maison ».

On peut l'associer au vinaigre commercial afin de réaliser une solution d'assouplissant pour le linge. Une recette possible est la suivante :

- Verser deux cuillères à soupe de bicarbonate de soude.
- Ajouter 300 mL de vinaigre commercial. *Attention à la réaction effervescente : verser doucement.*
- Ajouter 300 mL d'eau tiède.
- Une fois la transformation chimique terminée, compléter avec de l'eau pour obtenir 1 L de produit. Ajouter quelques gouttes d'huile essentielle de votre choix.

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 :
 $pK_A (\text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})) = 6,4$;
- couple ion hydrogénocarbonate / ion carbonate : $pK_A (\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = 10,3$.

Dans les conditions de la recette, le bicarbonate de soude est introduit en large excès.

Lorsque la concentration maximale en dioxyde de carbone dissous dans l'eau est atteinte, celui-ci s'échappe de la solution sous forme gazeuse.

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

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 $\text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ 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.

2. Session 2023 – Jour2 – Asie Pacifique

Partie C - Vitamine C dans les crèmes

Une crème hydratante est une émulsion constituée d'une phase hydrophobe (comme de l'huile) et d'une phase aqueuse (comme de l'eau). La phase aqueuse apporte de l'eau à la peau. La phase huileuse nourrit la peau et forme une couche grasse qui empêche l'eau de s'évaporer.

Divers additifs peuvent participer à la composition d'une crème :

- la vitamine C, qui est un antioxydant ;
- le glycérol, qui est une substance hydratante ;
- la paraffine, un filtre solaire, etc.

Lorsque la vitamine C entre dans la composition d'une crème, certaines recommandations sont indiquées, comme, par exemple, celles reproduites dans l'encadré ci-dessous.

- **Recommandation n° 1** : ne pas combiner la vitamine C avec d'autres produits contenant des ions cuivre Cu^{2+} . Cela peut entraîner un changement de couleur de la crème qui peut se traduire par l'apparition de taches colorées sur la peau.

D'après : www.cosmopolitan.fr

- **Recommandation n° 2** : pour qu'une crème ou sérum à la vitamine C soit efficace, il faut que la vitamine C soit présente majoritairement sous forme d'acide ascorbique. Il est alors indispensable que le cosmétique contenant de la vitamine C ait un pH acide inférieur ou égal à 3,5.

D'après : www.medecine-anti-age.com

Données :

- Couples rédox mis en jeu : $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 / \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ et $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$.
- Le cuivre solide est de couleur rouge orangé.

L'équation de l'oxydation de la vitamine C par l'ion Cu^{2+} s'écrit :



15. Justifier le fait que des taches colorées peuvent apparaître, comme indiqué dans la recommandation n° 1.

16. Établir le diagramme de prédominance pour les couples AH_2/AH^+ et AH^+/A^{2+} .

17. Évaluer la valeur du rapport $\frac{[\text{AH}_2]}{[\text{AH}^+]}$ pour la valeur de pH indiquée et justifier la recommandation n° 2 portant sur une valeur de pH à ne pas dépasser.

Le candidat est invité à présenter sa démarche et à faire preuve d'esprit critique.

3. Session 2023 – Jour1 – La Réunion

EXERCICE I - L'EAU DE BOISSON DES POULES (9 points)

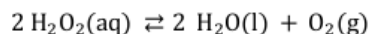
Dans un élevage, l'eau de boisson des poules doit être constamment traitée. Elle doit être désinfectée tout au long de la chaîne de distribution, par exemple avec du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , aussi appelé eau oxygénée.

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.

Données :

- Masse molaire du peroxyde d'hydrogène : $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Couples d'oxydoréduction mis en jeu :
 - $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

- $O_2(g) / H_2O_2(aq)$
- $MnO_4^-(aq) / Mn^{2+}(aq)$
- Réaction de dismutation du peroxyde d'hydrogène :



C'est une réaction spontanée mais lente à température ambiante, voire très lente à la température d'un réfrigérateur.

Le récipient contenant le peroxyde d'hydrogène doit être conservé à l'abri de la lumière afin de ne pas accélérer la réaction de dismutation.

- Valeurs de pK_A à 25 °C du couple acide-base associé :
 - au peroxyde d'hydrogène : $H_2O_2(aq) / HO_2^-(aq)$ $pK_A = 11,7$;
 - à l'acide acétique : $C_2H_4O_2(aq) / C_2H_3O_2^-(aq)$ $pK_A = 4,8$.
- Valeur de la concentration standard $c^\circ = 1,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

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

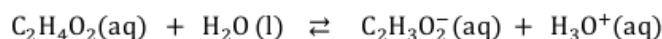
Un particulier possédant des poules doit aussi acidifier l'eau de boisson pour le bien-être et la bonne santé de ses poules. Le pH de cette eau doit être de 6 environ. Pour cela, il dilue du vinaigre dans de l'eau et obtient ainsi une solution aqueuse d'acide acétique de concentration en quantité de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

B.1. Étude de la formule de la molécule d'acide acétique

- B.1.1** Écrire la formule topologique de l'acide acétique.
- B.1.2** Entourer le groupe fonctionnel et nommer la famille à laquelle il appartient.
- B.1.3** Donner le nom de l'acide acétique dans la nomenclature internationale.

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.

L'ACIDE MÉTHANOÏQUE

L'acide méthanoïque, ou acide formique, est produit par des fourmis rouges qui l'utilisent pour se défendre. Il est synthétisé dans l'industrie pour être utilisé dans de nombreux domaines comme le textile, l'agroalimentaire, ou encore la fabrication de solvants.

Les objectifs de cet exercice sont d'étudier les propriétés acido-basiques de l'acide méthanoïque puis son utilisation dans la synthèse du méthanoate d'éthyle qui est un solvant organique.

Données :

- couple acide-base acide méthanoïque / ion méthanoate : $\text{HCOOH}(\text{aq}) / \text{HCOO}^-(\text{aq})$;
- table de données de bandes d'absorption en spectroscopie infra-rouge (IR) :

Liaison	C=O	O-H (acide carboxylique)	C-H
Nombre d'onde (cm^{-1})	1700 – 1800	2500 – 3200	2800 – 3000
Allure de la bande	Forte et mince	Forte et large	Forte et mince

- propriétés physico-chimiques de différentes espèces chimiques :

Espèce	Acide méthanoïque	Éthanol	Méthanoate d'éthyle	Eau
Formule brute	CH_2O_2	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	H_2O
Masse molaire moléculaire	$46,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$46,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$74,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Température d'ébullition	$101 \text{ }^\circ\text{C}$	$79 \text{ }^\circ\text{C}$	$54 \text{ }^\circ\text{C}$	$100 \text{ }^\circ\text{C}$

- sur l'étiquette du flacon de l'acide méthanoïque concentré commercial utilisé, on lit que le titre massique minimum est de 85 %. La densité mesurée de ce produit est mesurée, elle vaut 1,19.

1. Propriétés acido-basiques de l'acide méthanoïque

Pour étudier les propriétés acido-basiques de l'acide méthanoïque, une solution aqueuse d'acide méthanoïque, notée S, est préparée à partir de 1,0 mL d'acide méthanoïque concentré commercial dilué dans une fiole jaugée de 250 mL.

Le titrage d'un volume $V = 25,0 \text{ mL}$ de solution S est réalisé et suivi par pH-métrie. La solution titrante est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration c_B égale à $0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La courbe du suivi pH-métrique est donnée en figure 1.

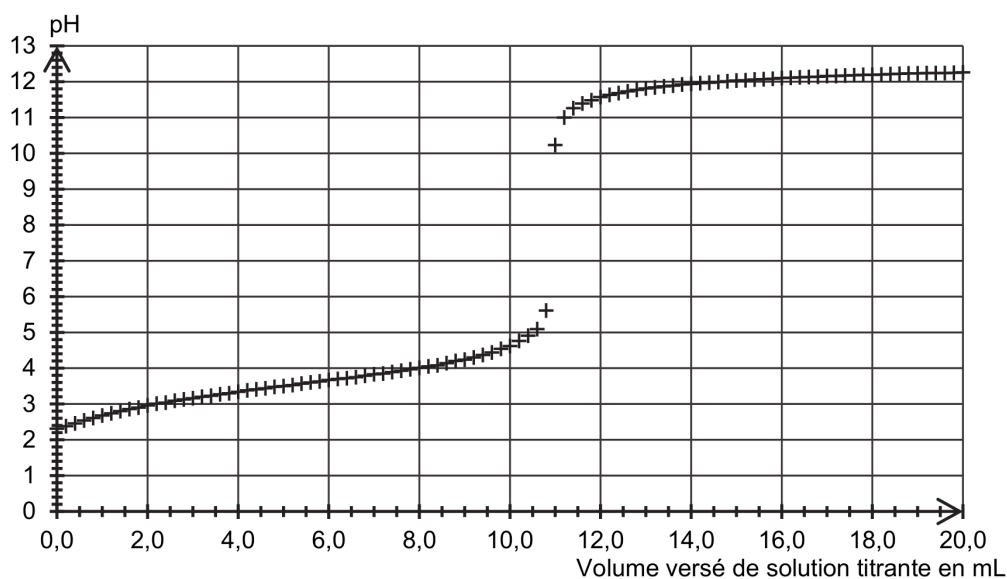


Figure 1. Courbe expérimentale du titrage par suivi pH-métrique

Q1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

Q2. Déterminer la valeur de la concentration en quantité de matière d'acide méthanoïque présent dans la solution S.

Q3. En déduire la valeur du titre massique d'acide méthanoïque de la bouteille utilisée. Commenter.

On utilise les valeurs de pH mesurées au cours de ce titrage pour déterminer si l'acide méthanoïque peut être considéré comme un acide fort ou un acide faible. L'exploitation des mesures de pH permet d'obtenir la figure 2.

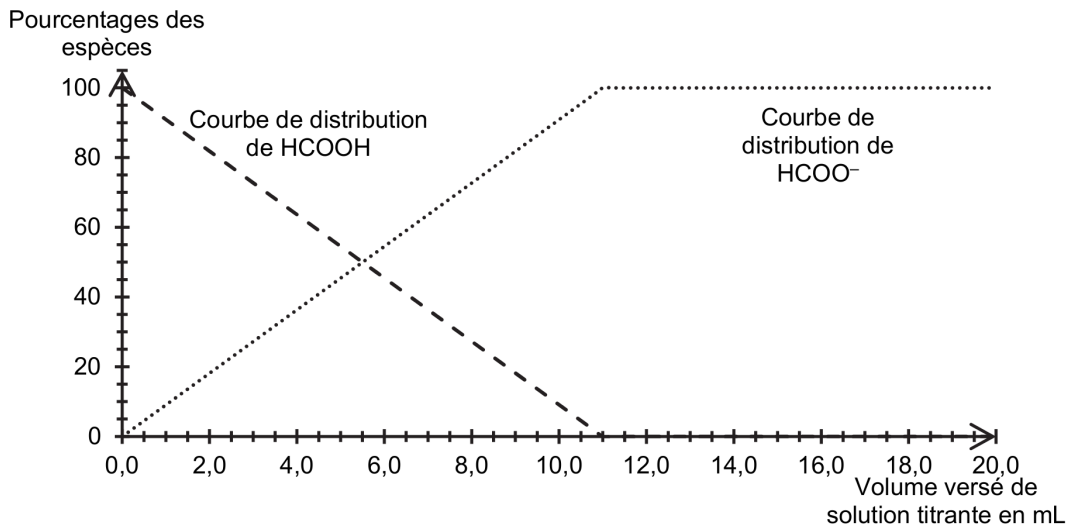


Figure 2. Courbes de distribution obtenues à partir des mesures de pH effectuées lors du titrage

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.

Q5. Estimer, en expliquant la démarche, à l'aide des figures 1 et 2, la valeur de la constante d'acidité K_A du couple acide méthanoïque / ion méthanoate à la température du titrage.

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

Q6. Identifier une des causes expliquant l'écart entre la valeur tabulée et la valeur calculée à la question **Q5** de la constante d'acidité K_A du couple acide méthanoïque / ion méthanoate.

On étudie une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration initiale en soluté apportée c_A .

Q7. Montrer que le quotient de réaction, noté Q_r , associé à la réaction écrite à la question **Q4**, s'écrit :

$$Q_r = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{(c_A - [\text{H}_3\text{O}^+]) \cdot c^\circ}$$

avec c° la concentration standard.

Q8. Montrer que l'on peut estimer la valeur de K_A à une température donnée avec la relation suivante :

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

avec τ_f le taux d'avancement final.

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

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

Le calcul du taux d'avancement 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 constante 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 + B*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 II – L'ACIDE BUTYRIQUE (5 points)

Tous les automnes, sur l'avenue Pasteur à Rouen, une odeur intense très désagréable apparaît, dérangeant les étudiants des facultés à proximité ainsi que les riverains. Les responsables : des arbres plantés en 2001, des ginkgos biloba. La variété femelle produit chaque automne des ovules contenant des acides gras, dont l'acide butyrique responsable de cette mauvaise odeur.

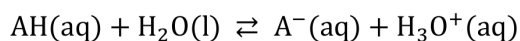
Les parties A et B sont indépendantes.

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

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

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 :

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

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

- 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.