

TS3 - Physique-Chimie
Devoir en classe n°8 - Durée : 2h
Proposition de correction

EXERCICE I : LES FOURMIS ET LE CARBURANT DU FUTUR ? – 8 POINTS

1. L'ACIDE FORMIQUE DANS LES NOUVELLES CHAÎNES ÉNERGÉTIQUES

1.1. Avantages de l'acide formique sur le dihydrogène H_2 dans les véhicules du futur :

- un stockage plus sûr, l'acide formique étant très peu inflammable contrairement au dihydrogène ;
- un stockage plus aisé, l'acide formique étant liquide à température ambiante contrairement au dihydrogène gazeux et l'acide formique permettant de stocker, à volume égal, environ deux fois plus d'énergie ;
- une distribution plus rapide et plus facile à la pompe.

1.2. Équation de la réaction totale mise en jeu : $HCOOH(\ell) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$

Masse de dihydrogène produite : $m(H_2) = n(H_2) \cdot M(H_2)$

Or d'après l'équation-bilan, une mole d'acide formique libère une mole de H_2 d'où

$$m(H_2) = n(HCOOH) \cdot M(H_2) = \frac{m(HCOOH)}{M(HCOOH)} \cdot M(H_2) = \frac{\rho_{AH} \cdot V_{AH}}{M(HCOOH)} \cdot M(H_2) \text{ soit}$$

$$m(H_2) = \frac{d_{AH} \cdot \rho \cdot V_{AH}}{2 \cdot M_H + M_C + 2 \cdot M_O} \cdot 2 \cdot M_H = \frac{1,22 \times 1,0 \times 1,0}{2 \times 1,0 + 12,0 + 2 \times 16,0} \times 2 \times 1,0 = 5,3 \cdot 10^{-2} \text{ kg}$$

On retrouve donc bien la valeur de l'énoncé, à savoir 53 g de dihydrogène libéré par 1,0 L d'acide formique.

1.3. Voir annexe.

2. L'ACIDE FORMIQUE EN MILIEU BIOLOGIQUE

2.1. Piqûre de fourmi

2.1.1. L'acide formique est un acide au sens de Brønsted car il peut céder un proton H^+ suivant la demi-équation acido-basique : $HCOOH = H^+ + HCOO^-$

2.1.2. Équation de la réaction des brûlures : $HCOOH(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons HCOO^-(aq) + H_3O^+(aq)$

2.2. L'estomac du tamanoir

2.2.1. Dans l'estomac des tamanoirs, comme dans tous les estomacs, $pH = 2$ pour assurer la digestion. Or ce pH est inférieur au pK_A du couple de l'acide formique qui vaut 3,8. On en déduit que dans l'estomac des tamanoirs, l'acide formique est sous la forme protonnée $HCOOH$.

2.2.2. D'après les données, pour une solution d'acide faible, $pH > -\log(c)$ d'où l'on déduit que $-pH < \log(c)$. En appliquant la fonction réciproque du logarithme décimal (fonction 10^x croissante), on obtient $10^{-pH} < c$. Comme le pH est voisin de 2 dans l'estomac, il vient $c > 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

2.2.3. Les tamanoirs se nourrissent essentiellement de fourmis qu'ils écrasent dans leur bouche, ce qui libère de l'acide formique permettant de maintenir le pH de leur estomac à une valeur proche de 2. Ils n'ont donc pas besoin de produire d'acide chlorhydrique pour leur digestion.

EXERCICE II : ACIDE FORT, ACIDE FAIBLE ? – 12 POINTS

1. ÉTUDE D'UN ACIDE FORT

1.1. Pour une solution d'acide fort de concentration c , on sait que $pH = -\log c$. Pour une solution diluée 10 fois de cet acide fort, la concentration devient égale à $c' = \frac{c}{10}$ et donc le pH' peut se calculer par $pH' = -\log c' = -\log\left(\frac{c}{10}\right) = -\log c + \log 10 = pH + 1$. Pour une solution d'acide fort diluée au $\frac{1}{10}$, le pH doit donc augmenter d'une unité. D'après le tableau de l'énoncé, c'est le cas pour la solution S_2 dont le pH passe de 1,5 à 2,5 lors de la préparation de S_4 . L'acide HA_2 de la solution S_2 est donc un acide fort.

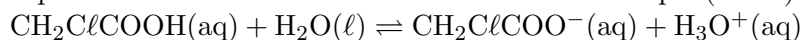
1.2. Concentration de HA_2 dans S_2 : $c(HA_2) = [H_3O^+]_2 = 10^{-pH_2} = 10^{-1,5} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

1.3. Pour préparer une solution par dilution avec un facteur de dilution de 10, il faut choisir de la verrerie jaugée et notamment une pipette jaugée de contenance 10 fois moindre par rapport à la fiole jaugée. On choisit donc la pipette jaugée de 5,0 mL et la fiole jaugée de 50,0 mL.

Prélever 5,0 mL de solution S_1 à l'aide d'une pipette jaugée de 5,0 mL et les introduire dans une fiole jaugée de 50,0 mL. Ajouter de l'eau distillée jusqu'aux deux tiers, boucher et agiter la fiole. Compléter la fiole à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et agiter une dernière fois pour homogénéiser.

2. ÉTUDE D'UN ACIDE FAIBLE

2.1. Équation de la réaction de l'acide monochloroacétique (faible) avec l'eau :



2.2. Expression de la constante d'équilibre de cette réaction, appelée constante d'acidité du couple $\text{CH}_2\text{ClCOOH}(\text{aq})/\text{CH}_2\text{ClCOO}^-(\text{aq})$:

$$K_A = \frac{[\text{CH}_2\text{ClCOO}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_2\text{ClCOOH}]_{\text{eq}}}$$

Plus K_A est grande, plus l'acide est fort et plus l'acide est dissocié (ou ionisé).

2.3. Par définition $\alpha = \frac{n_{\text{ionisées}}(\text{CH}_2\text{ClCOOH})}{n_0(\text{CH}_2\text{ClCOOH})} = \frac{n(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-)}{n_0(\text{CH}_2\text{ClCOOH})} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{n_0(\text{CH}_2\text{ClCOOH})}$
d'après l'équation de la réaction. Ainsi, on a $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times V}{c \times V} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c}$.

$$\text{Avant dilution : } \alpha_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{c_1} = \frac{10^{-pH_1}}{c_1} = \frac{10^{-2,3}}{2,5 \cdot 10^{-2}} = 0,20 = 20\%$$

$$\text{Après dilution : } \alpha_3 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_3}{c_3} = \frac{10^{-pH_3}}{c_1/10} = \frac{10^{-2,9}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 0,50 = 50\%$$

Conclusion : plus un acide faible est dilué, plus cet acide est ionisé (ou dissocié).

3. DÉTERMINATION DU POURCENTAGE D'ESPÈCES DANS UNE SOLUTION

- 3.1. D'après le diagramme de prédominance d'un couple acide/base, on sait que plus le pH diminue, plus la forme acide du couple prédomine et, inversement, plus le pH augmente, plus la forme basique du couple prédomine. Ainsi, pour les pH les plus faibles, c'est la forme acide qui est majoritaire donc la courbe 2 correspond à l'acide CH_2ClCOOH alors que la courbe 1 correspond à sa base conjuguée $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$.
- 3.2. D'après la relation $pH = pK_A + \log \left(\frac{\text{CH}_2\text{ClCOO}^-}{\text{CH}_2\text{ClCOOH}} \right)$, $pH = pK_A$ lorsque les deux espèces, acide et base, sont présentes en même concentration (donc en même quantité dans un volume donné). Ainsi, pour $pH = pK_A$, on a 50% de chaque espèce. Une lecture graphique de l'abscisse du point d'intersection (d'ordonnée 50%) des deux courbes donnent donc $pK_A = 2,9$.
- 3.3. Pour $pH = 3,5$, on détermine graphiquement que le pourcentage de CH_2ClCOOH est de 20% et celui de $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ de 80%.

4. COMPARAISON DU PH DE DEUX SOLUTIONS DILUÉES

- 4.1. Calcul de la concentration de la solution diluée : $c_i \cdot V_i = c_f \cdot V_f$ d'où $c_f = \frac{c_i \cdot V_i}{V_f}$ ce qui donne, pour la solution diluée : $c_f = \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \times 0,50 \cdot 10^{-3}}{2,0} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- 4.2. Pour un monoacide fort à cette même concentration, on aurait : $pH = -\log c = -\log (6,3 \cdot 10^{-6})$ soit $pH = 5,2$. À ces concentrations très faibles, l'acide faible se comporte donc comme un monoacide fort puisque l'on trouve la même valeur de pH dans les deux cas.

5. COMPARAISON DE COEFFICIENTS D'IONISATION

- 5.1. On sait que plus le pK_A d'un couple est faible, plus l'acide du couple est fort. Ainsi, les valeurs des pK_A étant fournis sur le **document 2**, on a, par ordre de force croissante :



- 5.2. Résultats obtenus lors de la dilution de l'acide monochloroacétique : $\alpha(S_1) = 0,20$, $\alpha(S_3) = 0,50$ et $\alpha(S_3 \text{ diluée}) = 1,0$ puisque dans cette dernière solution, cet acide faible se comporte comme un acide fort. Ainsi, d'après ces résultats, plus la dilution augmente, plus le coefficient α augmente. Cela est bien en accord avec les courbes du **document 2** qui montrent que α augmente quand $-\log c$ augmente, donc lorsque $\log c$ diminue, autrement dit, lorsque c diminue.

En outre, on voit bien pour cet acide que α tend vers 1 lorsque c tend vers 0, ce qui est conforme aux résultats de la question 4.2.

- 5.3. « Tout monoacide faible fortement dilué se comporte comme un monoacide fort » : cette affirmation n'est vraie que si le pK_A du couple n'est pas trop élevé (typiquement pour $pK_A < 6$). En effet, on voit que les acides hypochloreux et cyanhydrique, par exemple, de pK_A élevés, présentent un coefficient d'ionisation qui ne tend jamais vers 1. Ces acides faibles ne se comportent donc pas comme un acide fort, même à très forte dilution.

ANNEXE I À RENDRE AVEC LA COPIE

ANNEXE DE L'EXERCICE I :
Chaîne des conversions d'énergie et des transformations chimiques

