

# Acides et bases en solution aqueuse

## Bac (TC): constante d'acidité

### Chimie Minérale (3 points)

Toutes les solutions sont à 25° C ; le produit ionique de l'eau est  $K_e = 10^{-14}$ .  
On dissout une masse  $m = 12$  g d'acide éthanoïque pur dans l'eau de façon à obtenir une solution A de volume  $V = 2$  l et de  $\text{pH} = 2,9$ .

1°) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution A. (1 pt)

2°) On verse un volume  $V_B = 20$  cm<sup>3</sup> de solution B d'éthanoate de sodium de concentration molaire  $C_B = 10^{-1}$  mol.l<sup>-1</sup> dans un bécher, puis on ajoute progressivement un volume  $V_A$  de la solution A d'acide éthanoïque de concentration molaire  $C_A = 10^{-1}$  mol.l<sup>-1</sup>. On mesure le pH du mélange en fonction du volume  $V_A$  versé.

1/4

Les résultats sont notés dans le tableau ci-dessous :

$V_A$ (cm <sup>3</sup> )	5	10	20	30	40	50	80
pH	4,2	4,5	4,8	5	5,1	5,2	5,4
$\log \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$	0,60 -0,6	0,30 -0,3	0,00	-0,18 +0,18	-0,30 +0,3	-0,40 +0,4	-0,60 +0,6

Remarque: une erreur de signe s'est glissée dans l'énoncé. Le tableau doit être corrigé comme ci-dessus!

a) Tracer la courbe représentative des variations du pH en fonction de  $\log \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$  (1 pt)

Echelle : 2 cm sur l'axe des ordonnées représente 1 unité de pH

10 cm sur l'axe des abscisses représente 1 unité de  $\log \left( \frac{V_B}{V_A} \right)$

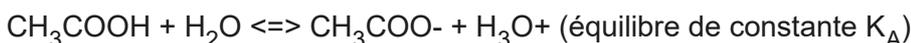
b) Calculer la constante d'acidité du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  (1 pt)

On donne  $M(\text{C}) = 12$  g.mol<sup>-1</sup> ;  $M(\text{O}) = 16$  g.mol<sup>-1</sup> ;  $M(\text{H}) = 1$  g.mol<sup>-1</sup>.

## Correction

1-Concentration des espèces présentes:

La dissolution dans l'eau de l'acide est une réaction limitée:



ainsi que l'autoprotolyse:  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  (équilibre de constante  $K_E$ )

Posons:  $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{A}$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^- = \text{B}$

Calculons d'abord la concentration  $c$  de la solution:

$$c_A = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}_{\text{ajoutés}}}}{V_{\text{sol}}} = \frac{m}{M.V_{\text{sol}}} = \frac{12}{60.2} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

**Remarque:** ne pas confondre « $c_A$ » et « $[CH_3COOH]$ »!

« $c_A$ » est la quantité d'acide apportée par litre sans préjuger de la réaction (ici limitée) de l'acide avec l'eau. Alors que  $[CH_3COOH]$  est la concentration effective dans la solution compte tenu de la réaction. (Ces deux concentrations égales seulement si la réaction est totale)

De  $pH=2,9$  on tire  $[H_3O^+] = 10^{-2,9} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

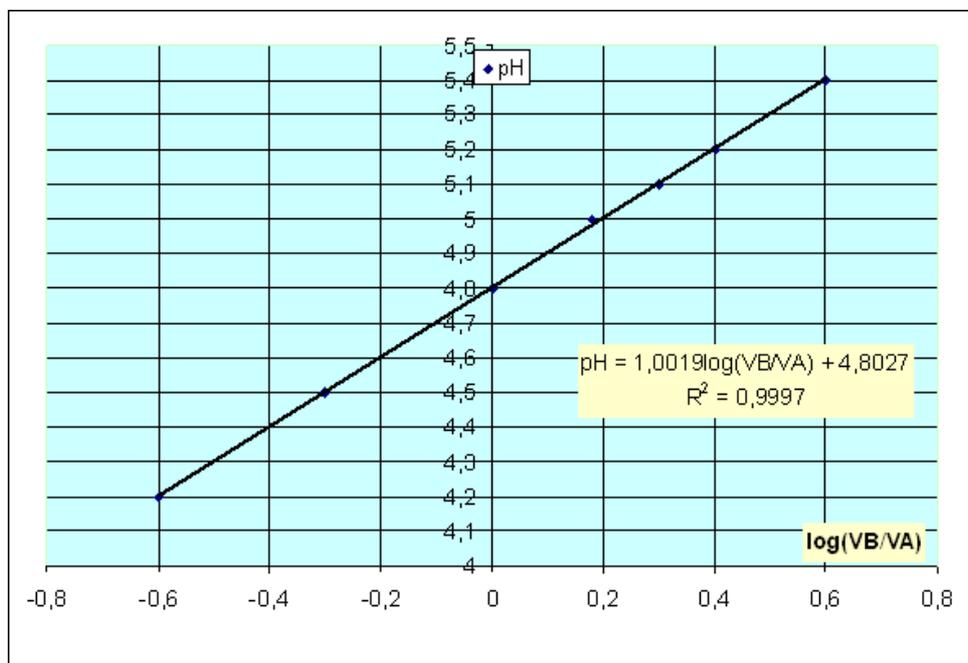
Nous admettons que l'autoprotolyse est négligeable à cette concentration;

dans ce cas les ions  $H_3O^+$  proviennent exclusivement de la dissolution dans l'eau de l'acide et:  
 $[H_3O^+] = [B] = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$[A] = c - [B] = 0,10 - 1,26 \cdot 10^{-3} = (100 - 1,26) \cdot 10^{-3} = 9,9 \cdot 10^{-2}$  (valeur très proche de  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

La réaction est quasi nulle dans le sens direct et quasi-totale dans le sens inverse.

2-a .courbe:



Le pH est donc une fonction affine croissance du  $\log(V_B/V_A)$  de pente égale à 1 et d'ordonnée à l'origine 4,8

$$pH = 4,8 + \log \frac{V_B}{V_A}$$

2-b calcul de la constante d'acidité:

Le calcul des concentrations des espèces B et A dans les différents mélanges est réalisé en considérant que celles-ci subissent une simple dilution comme si ces espèces étaient inertes (comme Cl<sup>-</sup> ou Na<sup>+</sup>).

C'est-à-dire que l'on néglige le déplacement de l'équilibre

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$  lors de l'ajout d'eau.

(la justification de cette approximation n'est pas demandée).

$$\text{ainsi : } [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{c_A V_A}{V_A + V_B} \text{ et } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{c_B V_B}{V_A + V_B}$$

Et comme  $C_A = C_B$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{V_B}{V_A} \text{ et donc } \text{pH} = 4,8 + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$$

En posant  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $\text{p}K_A = -\log K_A$  (ou  $K_A = 10^{-\text{p}K_A}$ )

On obtient:

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 10^{-\text{p}K_A} = 10^{-4,8} = 1,6 \cdot 10^{-5}$$