Réactions acido-basiques

Bac S 2012 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 2 **3 points** **Durée conseillée 39 min**

1.1 Vrai ou faux : l'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'eau s'écrit $CH_3COOH\,(aq) + H_2O\,(l) = CH_3COO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$.

Demi-équations des deux couples mis en jeu :

$CH_3COOH\,(aq) = CH_3COO^-\,(aq) + H^+$ (couple CH_3COOH/CH_3COO^-, l'acide cède un proton)

$H_2O\,(l) + H^+ = H_3O^+\,(aq)$ (couple H_3O^+/H_2O, l'eau joue le rôle de base)

La somme donne $CH_3COOH\,(aq) + H_2O\,(l) = CH_3COO^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)$.

VRAI

MÉTHODE
Une réaction acido-basique est un échange de proton entre l'acide d'un couple et la base d'un autre : on écrit les deux demi-équations, puis on les additionne pour que H^+ disparaisse.

1.2 Vrai ou faux : cette transformation est limitée.

Données utiles $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 3{,}4$

Taux d'avancement final : $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}}$.

L'eau est le solvant, donc en excès : l'acide est le réactif limitant, $x_{max} = C\,V$.

D'après l'équation, $x_f = [H_3O^+]_f\,V = 10^{-\text{pH}}\,V$.

$$\tau = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-3{,}4}}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 4{,}0 \times 10^{-2}$$

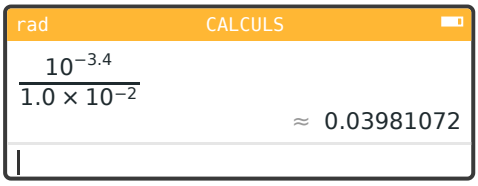
$\tau < 1$: l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal.

$\tau = 4{,}0 \times 10^{-2} < 1$: **VRAI**, la transformation est limitée.

PIÈGE
Prendre x_{max} en fonction de l'eau : elle est en excès, c'est l'acide qui limite.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C ; un pH donné avec une décimale fournit une concentration à deux chiffres au mieux. Seules 4 molécules d'acide sur 100 ont réagi avec l'eau.

À LA CALCULATRICE



1.3 Vrai ou faux : le rapport $\dfrac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f}$ des concentrations à l'état final vaut environ 25.

Données utiles $K_{a1} = 1{,}6 \times 10^{-5}$; $\text{pH} = 3{,}4$

À l'équilibre : $K_{a1} = Q_{r,éq} = \dfrac{[CH_3COO^-]_f\,[H_3O^+]_f}{[CH_3COOH]_f}$, donc

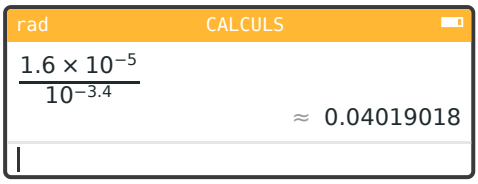
$$\frac{[CH_3COO^-]_f}{[CH_3COOH]_f} = \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]_f} = \frac{1{,}6 \times 10^{-5}}{10^{-3{,}4}} = 4{,}0 \times 10^{-2}$$

Le rapport vaut $4{,}0 \times 10^{-2}$, et non 25 : **FAUX**.

PIÈGE
25 est l'inverse de 4×10^{-2} : c'est le rapport $\dfrac{[CH_3COOH]_f}{[CH_3COO^-]_f}$. Bien placer la base conjuguée au numérateur de K_a.

COMPRENDRE
Résultat cohérent avec 1.2 : la réaction est peu avancée, la forme acide prédomine. D'ailleurs $\text{pH} = 3{,}4 < \text{p}K_{a1} = 4{,}8$.

À LA CALCULATRICE



2.1 Vrai ou faux : la concentration molaire en ammoniac apporté est de $4{,}2 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données utiles $V_{gaz} = 50$ mL ; $V_{sol} = 200$ mL ; $V_m = 24{,}0\ \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$

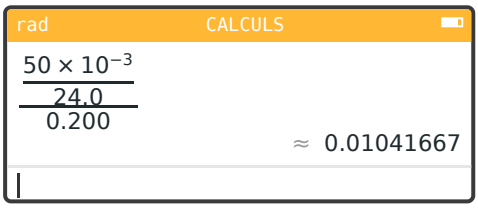
Quantité d'ammoniac dissous : $n = \dfrac{V_{gaz}}{V_m}$, d'où $C = \dfrac{n}{V_{sol}} = \dfrac{V_{gaz}}{V_m\, V_{sol}}$.

$$C = \frac{50 \times 10^{-3}}{24{,}0 \times 0{,}200} = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$C = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \neq 4{,}2 \times 10^{-4}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: **FAUX**.

PIÈGE
Mélanger les unités : avec V_m en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$, les deux volumes doivent être en litres. Oublier de diviser par V_{sol} donne une quantité de matière, pas une concentration.

À LA CALCULATRICE



2.2 Vrai ou faux : l'ammoniac est un acide au sens de Brønsted.

Dans la réaction avec l'eau, l'ammoniac capte un proton : $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$.

Un acide de Brønsted cède un proton ; une base de Brønsted en capte un.

L'ammoniac est une **base** de Brønsted (couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) : **FAUX**.

COMPRENDRE
Dans cette réaction, l'eau cède un proton : elle joue le rôle d'acide (couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$). L'eau est amphotère, base dans la question 1.1 et acide ici.

2.3 Vrai ou faux : la constante d'équilibre K associée à la transformation vaut $1{,}6 \times 10^{-5}$.

Données utiles $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$; $K_{a2} = 6{,}3 \times 10^{-10}$

$\text{NH}_3\,(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{l}) = \text{NH}_4^+\,(\text{aq}) + \text{HO}^-\,(\text{aq})$ $\qquad K = \dfrac{[\text{NH}_4^+]_{éq}\,[\text{HO}^-]_{éq}}{[\text{NH}_3]_{éq}}$

On multiplie numérateur et dénominateur par $[\text{H}_3\text{O}^+]_{éq}$:

$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]_{éq}}{[\text{NH}_3]_{éq}\,[\text{H}_3\text{O}^+]_{éq}} \times [\text{HO}^-]_{éq}\,[\text{H}_3\text{O}^+]_{éq} = \frac{K_e}{K_{a2}}$$

$$K = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{6{,}3 \times 10^{-10}} = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

$K = 1{,}6 \times 10^{-5}$: **VRAI**.

COMPRENDRE
Le sujet écrit $\text{NH}_3\,(\text{g})$ dans l'équation : une fois dissous, l'ammoniac est en solution, $\text{NH}_3\,(\text{aq})$, et c'est sa concentration qui figure dans K.

MÉTHODE
Pour exprimer une constante à l'aide de K_a et K_e, faire apparaître $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en haut et en bas, puis regrouper les termes.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.3 \times 10^{-10}} \approx 1.587302 \times 10^{-5}$$

3.1 Vrai ou faux : la courbe 2 est la courbe d'évolution du pourcentage d'acide méthanoïque.

Données utiles $C_a = 1{,}5 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; $V_a = 10{,}0$ mL ; $C_b = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} ; figure 4

L'acide méthanoïque est consommé par les ions hydroxyde versés : son pourcentage diminue quand V_b augmente, et s'annule à l'équivalence.

Volume équivalent : $C_a\,V_a = C_b\,V_E$, soit $V_E = \dfrac{C_a\,V_a}{C_b} = \dfrac{1{,}5 \times 10^{-2} \times 10{,}0}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 15$ mL.

La courbe 2 décroît et atteint 0 % vers $V_b = 15$ mL ; la courbe 1 (ion méthanoate) croît jusqu'à 100 %.

VRAI

COMPRENDRE
La courbe 2 part de 90 % et non de 100 % : avant tout ajout de soude, l'acide a déjà un peu réagi avec l'eau (transformation limitée, comme en 1.2).

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{1.5 \times 10^{-2} \times 10.0}{1.0 \times 10^{-2}} \approx 15$$

3.2 Vrai ou faux : le $\mathrm{p}K_a$ du couple $\mathrm{HCOOH/HCOO^-}$ est égal à 5,0.

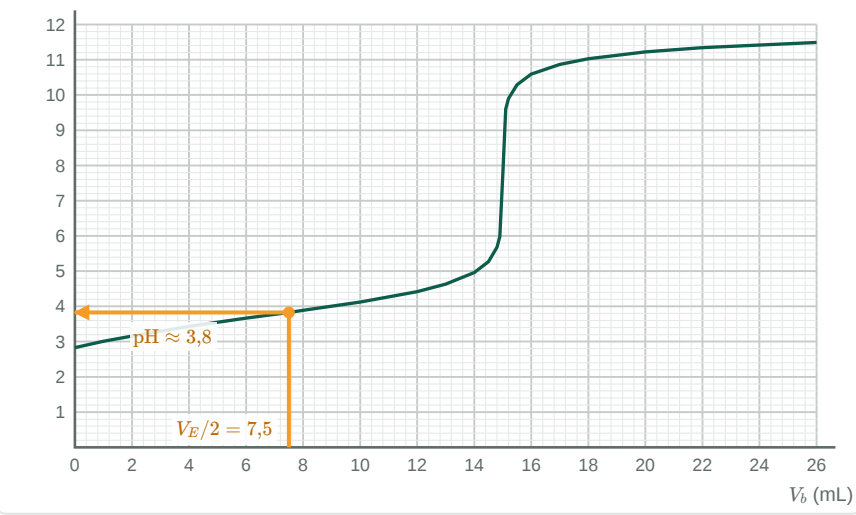
Données utiles figure 4 ; $V_E = 15$ mL (Q3.1)

$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\dfrac{[\mathrm{HCOO^-}]}{[\mathrm{HCOOH}]}$; lorsque $[\mathrm{HCOO^-}] = [\mathrm{HCOOH}]$, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$.

Les courbes 1 et 2 se croisent à 50 %, à la demi-équivalence $V_b = \dfrac{V_E}{2} \approx 7{,}5$ mL. Sur la courbe de pH, à ce volume : $\mathrm{pH} \approx 3{,}8$.

$\mathrm{p}K_a \approx 3{,}8 \neq 5{,}0$: **FAUX**.

PIÈGE
5,0 est l'ordonnée du croisement des courbes 1 et 2 sur l'échelle de gauche : c'est le niveau 50 %, pas un pH. Il faut reporter l'abscisse du croisement sur la courbe de pH.



3.2 · Courbe de pH de la figure 4, avec la lecture à la demi-équivalence

3.3 Vrai ou faux : le rouge de crésol peut être utilisé comme indicateur coloré de fin de réaction.

Données utiles figure 4 ; zone de virage du rouge de crésol : $7{,}2 - 8{,}8$

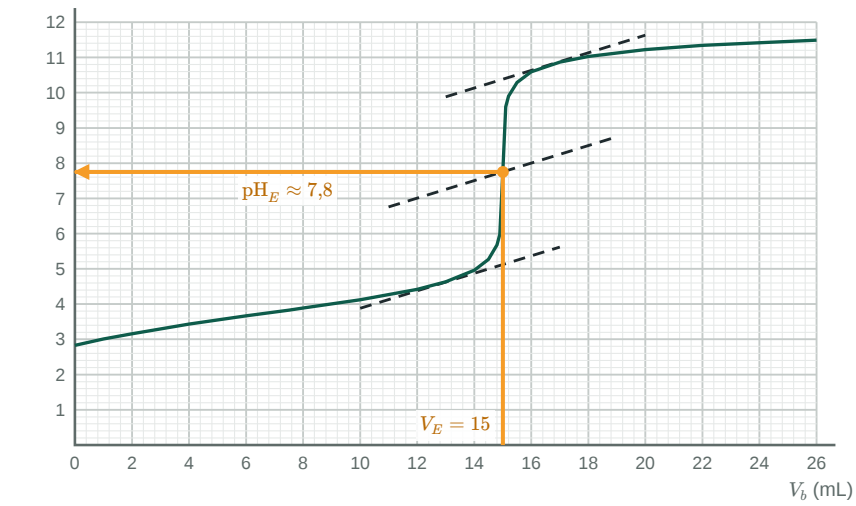
Un indicateur coloré convient si sa zone de virage contient le pH à l'équivalence.

Méthode des tangentes sur la figure 4 : deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut, puis la parallèle équidistante ; elle coupe la courbe au point d'équivalence $V_E \approx 15$ mL, $\text{pH}_E \approx 7{,}8$.

$7{,}2 < \text{pH}_E < 8{,}8$: le pH à l'équivalence est dans la zone de virage.

$\text{pH}_E \approx 7{,}8$: **VRAI**, le rouge de crésol convient.

COMPRENDRE
Le saut de pH s'étend d'environ 5,5 à 10 : toute la zone 7,2 - 8,8 est franchie pour une goutte de soude. L'hélianthine (3,2 - 4,4) virerait bien avant l'équivalence.



3.3 · Méthode des tangentes sur la courbe de pH de la figure 4