

I – Solution acide

2/ Mesures du pH

Tableau :

Solution acide	S2	S1	S0
Valeur de pH	5,22	4,03	3,03
Concentration en quantité de matière c (mol.L ⁻¹)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³
Concentration en ions oxoniums [H ₃ O ⁺ (aq)] (mol.L ⁻¹)	6,0*10 ⁻⁶	9,3*10 ⁻⁵	9,3*10 ⁻⁴

Q1.1 : Les pH mesurés sont tous inférieurs à 7 donc les solutions S0, S1 et S2 sont acides

Q1.2 : On observe que plus l'espèce acide (ici l'acide chlorhydrique) est diluée plus le pH est grand

Q1.3 : On obtient le pH d'une solution à partir de sa concentration en ions oxoniums [H₃O⁺(aq)] selon la relation suivante :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

On retrouve [H₃O⁺(aq)] avec le pH avec la relation suivante :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

II- Le pH dépend-il seulement de la concentration des solutions acides ?

Tableau :

Solution (c= 10 ⁻³ mol.L ⁻¹)	Acide chlorhydrique	Acide nitrique	Acide lactique	Acide benzoïque
pH	3,03	3,14	3,47	3,68
Concentration en ions oxoniums [H ₃ O ⁺ (aq)] (mol.L ⁻¹)	9,33*10 ⁻⁴	7,2*10 ⁻⁴	3,39*10 ⁻⁴	2,09*10 ⁻⁴

Q2.1 : L'acide lactique et l'acide benzoïque ont tous les deux **un groupe Carboxyle R – COOH caractéristique de la famille des acides carboxyliques**

Q2.2 : Plus le pH d'une solution est faible, plus sa concentration en ions oxoniums est élevée et donc plus elle est acide. Ici l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique sont les solutions les plus acides (3,03 < 3,14 < 3,47 < 3,68)

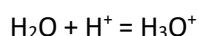
Q3.3 :

Couples mis en jeu :

AH (aq) / A⁻ (aq)

H₃O⁺ (aq) / H₂O (l)

Demi-équations :



Equation :



Tableau d'avancement :

Equation chimique		$\text{AH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
Etat du système	Avancement (en mol)	Quantités de matière (en mol)			
Etat initial	0	$n_0(\text{AH})$		0	0
Etat intermédiaire	x	$n_0(\text{AH}) - x$		x	x
Etat final (cas d'une réaction totale)	$x_f = x_{\max}$	$n_0(\text{AH}) - x_{\max}$		x_{\max}	x_{\max}

Si la réaction est totale toute la quantité de AH est consommé à l'état final

$$\text{Donc : } n_0(\text{AH}) - x_{\max} = 0 \text{ soit } x_{\max} = n_0(\text{AH}) = c \cdot V$$

La quantité finale d'ions oxonium = x_{\max} on note $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ la concentration finale en ions oxoniums et V_f le volume final

$$\text{Donc } x_{\max} = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V_f \text{ soit } n_0(\text{AH}) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V_f$$

On considère que le volume de solution reste inchangé au cours de la réaction

$$\text{On a } c \cdot V_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V_f \text{ soit } c = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

Q2.4 : Les concentrations en ions oxoniums des acides chlorhydrique et nitrique respectivement de $9,33 \cdot 10^{-4}$ et $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ sont plus ou moins proche de la concentration en soluté apporté ($c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) la réaction de ces derniers avec l'eau est donc presque totale

En revanche les concentrations en ions oxoniums des acides lactique et benzoïques respectivement de $3,39 \cdot 10^{-4}$ et $2,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ sont très petites comparé à la concentration en soluté apporté :

$$1,0 \cdot 10^{-3} > 3,39 \cdot 10^{-4} > 2,09 \cdot 10^{-4}$$

Q2.5 : Les acides fort ont un pH plus faible (il sont donc plus acides) que les acides faibles. Les acides fort réagissent de manière totale (ou quasi-totale) avec l'eau contrairement aux acides faibles qui réagissent de manière non-totale avec l'eau. Ainsi dans notre expérience les acides fort sont l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique et les acides faibles sont l'acide lactique et l'acide benzoïque.

Q2.6 : On a remarqué ici que les acides fort étaient l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique et que les acides faibles étaient l'acide lactique et l'acide benzoïque. Or les acides lactiques et benzoïques sont les seuls de la famille des acides carboxyliques dans cette expérience. On en déduit que les acides possédant un groupe carboxyle réagissent « moins bien » avec l'eau que les acides comme l'acide chlorhydrique ou nitrique qui n'en n'ont pas. On peut alors supposer que le groupe carbonyle très polaire réagissant avec l'eau polaire également empêche une réaction totale en raison de la grande

mobilité des molécules polaires entre elles. Ainsi on peut mettre en évidence l'existence de ces deux types d'acides.

III- Cas des bases

Q3.1 : On peut calculer la concentration en ion hydroxyde $[\text{HO}^-(\text{aq})]$ connaissant celle des ions oxoniums selon la relation suivante :

$$K_e = [\text{HO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Avec K_e le produit ionique de l'eau, $K_e = 10^{-14}$

$$\text{Soit } [\text{HO}^-] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Tableau de mesures pour l'hydroxyde de sodium et l'ammoniac :

Solution basique	Hydroxyde de sodium	Ammoniac
pH	10,76	9,56
$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol.L ⁻¹)	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$
$[\text{HO}^-] = 10^{-14} / [\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol.L ⁻¹)	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$

Q3.2 : Ici la concentration en quantité de matière apportée est $c = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

On constate que pour l'hydroxyde de sodium la concentration en ions hydroxyde ($5,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) est assez proche (du même ordre de grandeur) de la concentration en soluté apporté.

La concentrations en ions hydroxyde de l'Ammoniac est très petite comparé à la concentration en soluté apporté ($1,0 \cdot 10^{-3} > 3,6 \cdot 10^{-5}$)

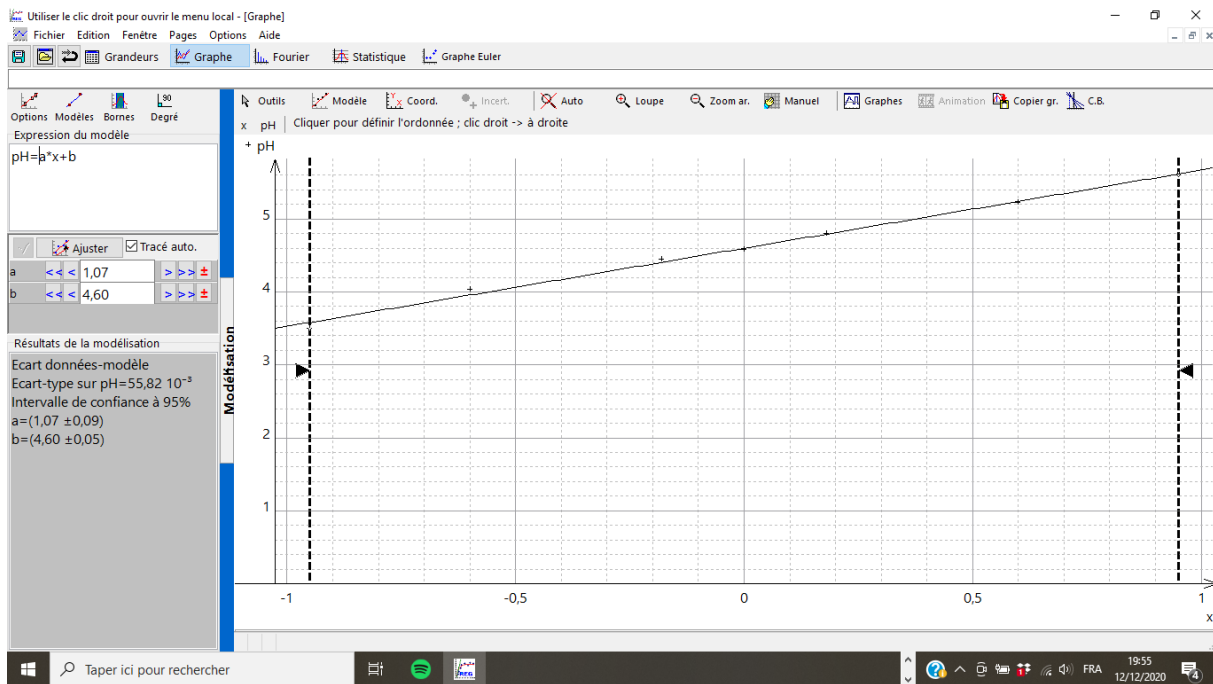
On sait que la concentration en ions hydroxyde détermine la basicité d'une solution au même titre que la concentration en ions oxoniums son acidité. Ainsi si la concentration en ions hydroxyde est environ égale à celle apporté cela signifie que la base étudiée réagit totalement avec l'eau, c'est le cas de l'hydroxyde de sodium qui est donc une base forte. Au contraire si la concentration en ions hydroxyde est plus petite que celle apporté alors la base étudié réagit de manière non-totale avec l'eau c'est le cas de l'Ammoniac qui est donc une base faible.

IV – Détermination d'une constante d'acidité

Q4. 1 : Après mise en œuvre du protocole on obtient le tableau suivant :

Mélange	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
Va (mL)	2,5	2,5	10	12,5	15	20	22,5
Vb (mL)	22,5	20	15	12,5	10	5	2,5
pH	5,60	5,23	4,8	4,58	4,45	4,035	3,5
$x = \log(Vb/Va)$	0,95	0,60	0,18	0	-0,18	-0,60	-0,95

On trace l'évolution du pH en fonction de x :



Q4.2 : Selon l'énoncé on peut supposer que les concentrations initiales en solution A et B sont égales à c avec $c = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

a/ On précise dans l'énoncé que les quantités de matière de l'acide éthanoïque et de l'éthanoate de sodium ne changent pas lors du mélange, elles restent donc inchangées à l'équilibre
 Les volumes initiaux sont notés V_a pour l'acide éthanoïque et V_b pour l'éthanoate de sodium
 Le volume final V_f est la somme des volumes versés initialement, $V_f = V_a + V_b$

On peut alors écrire :

$$C \cdot V_a = [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} \cdot (V_a + V_b)$$

$$\text{Soit } [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = \frac{C \cdot V_a}{(V_a + V_b)}$$

On procède de manière analogue pour $\text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq})$:

$$C \cdot V_b = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \cdot (V_a + V_b)$$

$$\text{Soit } [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} = \frac{C \cdot V_b}{(V_a + V_b)}$$

b/ On va partir de l'expression donnée dans l'énoncé :

$$\log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} \right) = \log \left(\frac{\frac{C \cdot V_b}{(V_a + V_b)}}{\frac{C \cdot V_a}{(V_a + V_b)}} \right) = \log \left(\frac{C \cdot V_b}{(V_a + V_b)} \cdot \frac{(V_a + V_b)}{C \cdot V_a} \right) = \log \left(\frac{C \cdot V_b}{C \cdot V_a} \right) = \log \left(\frac{V_b}{V_a} \right)$$

$$\text{On a bien : } \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} \right) = \log \left(\frac{V_b}{V_a} \right)$$

Q4.3 :

Après modélisation on obtient l'équation suivante :

$$\text{pH} = 1,07 \cdot x + 4,60$$

$$\text{Or } x = \log \left(\frac{V_b}{V_a} \right) = \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} \right)$$

$$\text{Donc pH} = 1,07 \cdot \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} \right) + 4,60$$

Et si on estime que 1,07 est environ 1 on a :

$$\text{pH} = 4,60 + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} \right)$$

Donc une relation en accord avec :

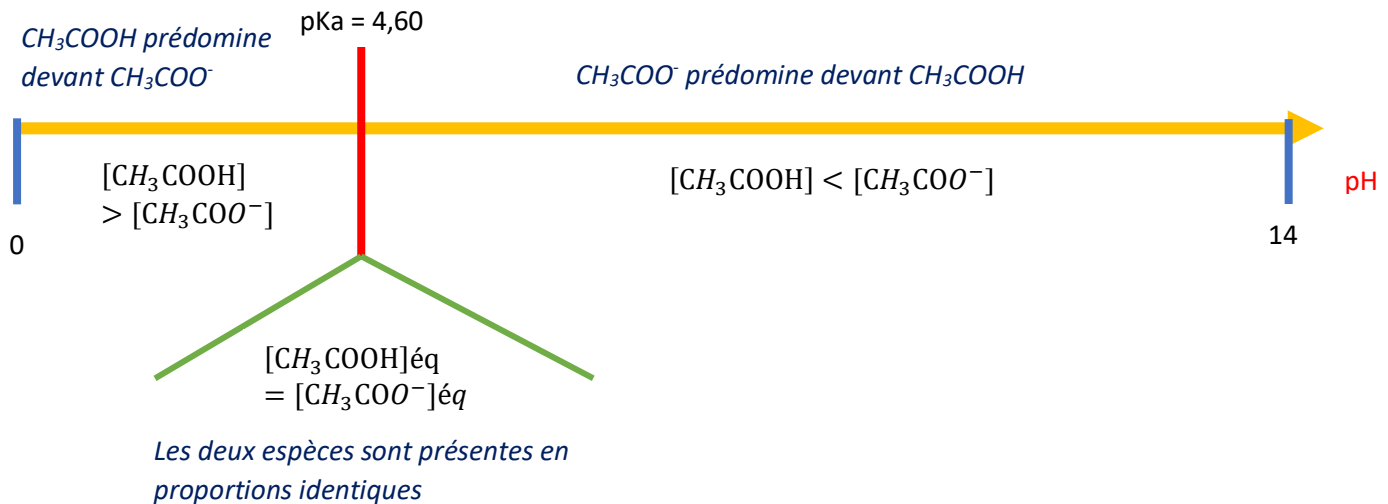
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} \right)$$

Q4.4 :

Ainsi selon l'équation obtenue le pKa du couple étudié est de 4,60

Bilan :

Diagramme de prédominance du couple $\text{CH}_3\text{COOH} (\text{aq}) / \text{CH}_3\text{COO}^- (\text{aq})$:



Grâce au protocole on a obtenue $\text{pKa} = 4,60$

On a effectué durant le TP une mesure de pH pour le mélange M4 dans lequel ont été introduit les solutions A et B de même concentration avec un volume identique ($V_a = V_b$)

Ce qui signifie que dans le cas de M4 : $\log \left(\frac{V_b}{V_a} \right) = \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}} \right) = 0$

Et donc $\text{pH} = \text{pKa} + 0$ soit **$\text{pH} = \text{pKa}$**

Le pH de ce mélange correspond donc au pKa du couple étudié on le notera pKa_{exp}

Le pH de M4 est de 4,58 donc **$\text{pKa}_{\text{exp}} = 4,58$**

Ecart relatif :

$$\Delta \text{pKa} = \frac{|\text{pKa} - \text{pKa}_{\text{exp}}|}{\text{pKa}} * 100$$

$$\text{A.N : } \Delta \text{pKa} = \frac{4,60 - 4,58}{4,60} * 100 = \mathbf{0,4 \%}$$

L'écart relatif étant très faible ($0,4\% < 5,0\%$) on observe peu de différence entre la valeur obtenue avec le protocole et celle obtenue avec une mesure unique. Néanmoins l'application d'un tel protocole peut toujours être utile en cas de défaut de matériel ou encore d'erreur dans le mélange (ici M4). **L'intérêt principal de la série de mesure est donc la diminution de l'incertitude.** Ce protocole a aussi permis de montrer expérimentalement la prédominance de l'acide puis de la base nous permettant de **mieux comprendre l'évolution des proportions en acide et en base du couple étudié mais aussi plus généralement de celles des couples acido-basiques.**