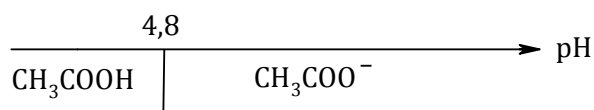


Corrigé exercice 5

ÉTUDE DU COUPLE $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

1) Diagramme de prédominance :



2) Courbes de répartition :

$$\%[\text{CH}_3\text{COOH}] = 100 \times \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{100}{1 + \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}} = \frac{100}{1 + \frac{K_a}{h}}$$

Donc :

$$\%[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{100}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} = \frac{100}{1 + 10^{\text{pH} - 4,8}}$$

De même :

$$\%[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{100}{1 + 10^{\text{p}K_a - \text{pH}}} = \frac{100}{1 + 10^{4,8 - \text{pH}}}$$

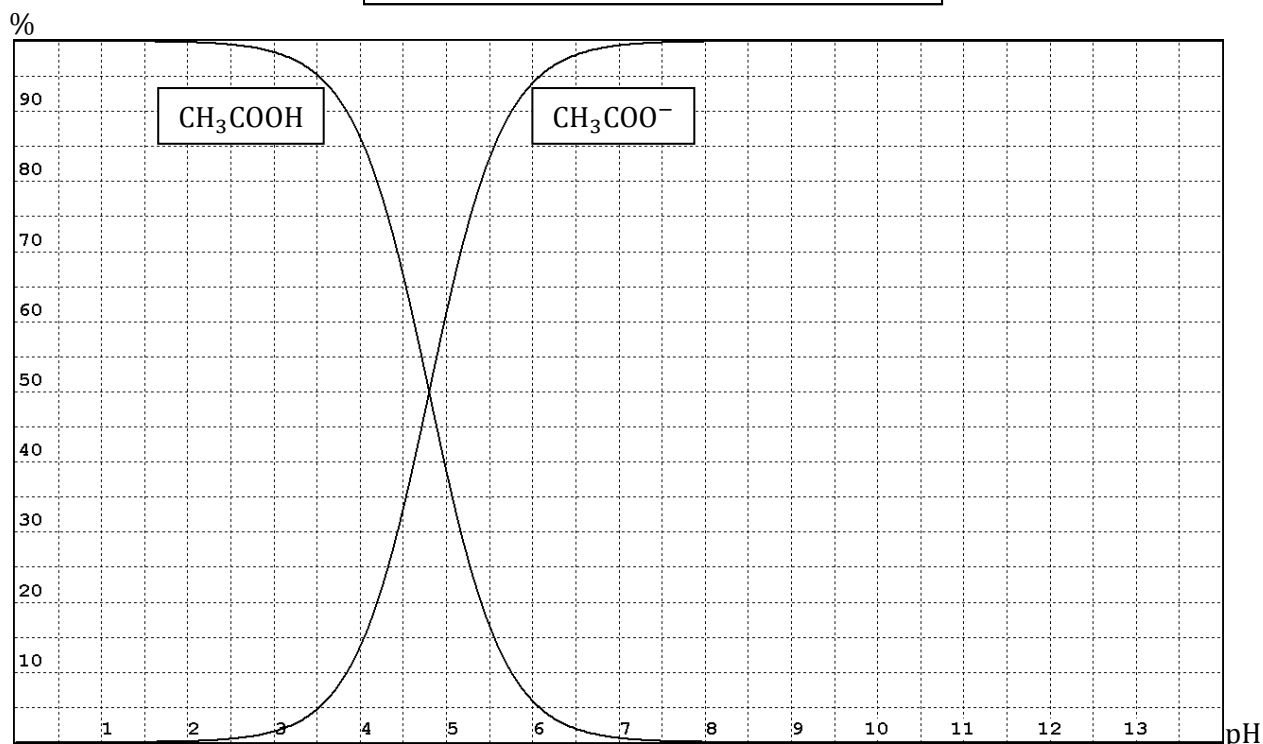


Diagramme de répartition du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$

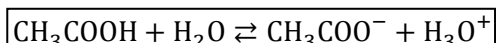
3) a) Quantité prélevée de CH_3COOH pur, de masse volumique $\rho = 1,05 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$:

$$n_1 = \frac{\rho V_1}{M}$$

La concentration apportée est donc :

$$C = \frac{n_1}{V_0} = \frac{\rho V_1}{M V_0} = 0,350 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

b) L'acide acétique est un acide faible. Apporté dans l'eau, il réagit selon :



c) Pour $2 < \text{pH} < 3$, on voit sur le diagramme de répartition que CH_3COOH prédomine à plus de 98%.

On en déduit que la réaction de dissociation précédente est très peu avancée.

d) On postule alors qu'à l'équilibre, la concentration de CH_3COOH reste sensiblement égale à la concentration apportée, soit $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le tableau d'avancement donne alors :

	CH_3COOH	+	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	+	H_3O^+
apporté	0,35				0		0
équilibre	$0,35 - x \approx 0,35$				x		x

(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Et la loi de d'équilibre chimique conduit à l'expression :

$$K_a = 10^{-4,8} = \frac{x^2}{0,35}$$

... qui donne immédiatement, en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $x = 2,4 \cdot 10^{-3}$.

On **vérifie** alors que l'approximation $0,35 - x \approx 0,35$ est acceptable, car on a bien $x \ll 0,35$, ce qui valide le résultat.

Conclusions :

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}] &= 0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= -\log 2,4 \cdot 10^{-3} = 2,6 \end{aligned}$$

4) On reprend les concentrations apportées en « oubliant » la question précédente. Le volume vaut maintenant $V_0 + V_b = 600 \text{ mL}$.

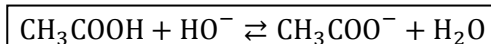
a) Concentration apportée en CH_3COOH :

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{\rho V_1}{M(V_0 + V_b)} = 0,291 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

b) Concentration apportée en HO^- :

$$C_{\text{HO}^-} = \frac{C_b V_b}{V_0 + V_b} = 0,167 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

c) La réaction entre l'acide acétique et l'ion hydroxyde est :

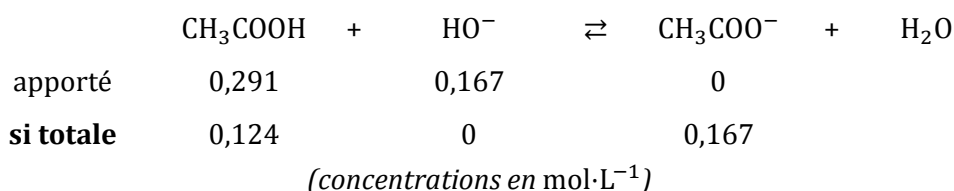


Pour trouver la constante d'équilibre, on applique la loi de Guldberg et Waage et on multiplie numérateur et dénominateur par h afin de faire apparaître les constantes connues K_a et K_e (rappel : h et ω désignent respectivement les concentrations $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HO}^-]$) :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]\omega} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]\omega} \times \frac{h}{h} = \frac{K_a}{K_e} = 10^{-4,8+14} = 10^{+9,2}$$

La valeur très élevée $K \gg 1$ permet de penser que la réaction est très probablement quasi-totale. Ceci est cohérent avec le fait que HO^- est une base beaucoup plus forte que CH_3COO^- (*placer les couples sur une échelle de $\text{p}K_a$...*).

On fait alors un bilan de matière (en concentrations) en la considérant comme rigoureusement totale :



Le problème posé est donc **équivalent** à un mélange où on aurait apporté :

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,124 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,167 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

d) Tous les équilibres que l'on peut écrire à partir de cet état doivent être **très peu avancés** (*tracer une échelle de pK_a pour s'en assurer*) : réactions de CH₃COOH avec l'eau, de CH₃COO⁻ avec l'eau, ou a fortiori autoprotolyse de l'eau.

On peut donc penser que les espèces très majoritaires à l'équilibre resteront CH₃COOH et CH₃COO⁻, et que leurs concentrations **à l'équilibre** ne seront pas notablement modifiées, donc :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,124 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,167 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Pour **vérifier cette hypothèse**, on calcule :

$$\text{pH} = 4,8 + \log \frac{0,167}{0,124} = 4,9$$

et on en déduit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 8,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ces deux concentrations **sont bien négligeables** devant 0,124 et 0,167 mol·L⁻¹. On avait donc bien raison de négliger toutes les réactions créant H₃O⁺ et HO⁻. **Le résultat est valide.**

e) Il s'agit d'une **solution tampon**, car elle contient l'acide acétique et l'acétate dans des concentrations voisines. Son pH est voisin de 4,8.

Une solution tampon possède deux propriétés fondamentales :

- son pH est invariant par dilution modérée ;
- son pH varie peu par ajout modéré d'acide fort ou de base forte.