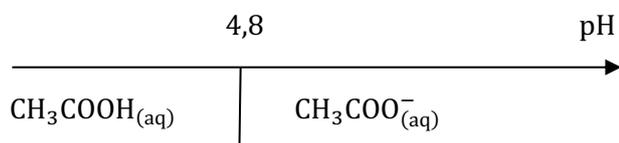


Corrigé exercice 10

L'ACIDE ACÉTIQUE EN SOLUTION AQUEUSE

Dans tout exercice de solutions aqueuses, il est recommandé de tracer le diagramme de stabilité des espèces mises en jeu. Ici, le diagramme de prédominance du couple $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ en fonction du pH est le suivant :



On utilisera ce diagramme lors des questions suivantes pour visualiser les situations d'équilibre.

1) a) Quantité prélevée de $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\ell)}$ pur, de masse volumique $\rho = 1,05 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$:

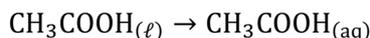
$$n_1 = \frac{\rho V_1}{M}$$

L'acide acétique est ensuite dissous dans de l'eau, de telle sorte que le volume final soit V_0 (fiolle jaugée). La concentration apportée est donc, par définition :

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

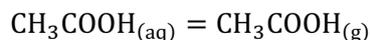
Attention ! Il faut toujours utiliser la notation C pour désigner la concentration apportée d'une espèce chimique en solution. La notation $[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\ell)}]$ est à bannir absolument car le corps pur $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\ell)}$ disparaît totalement lors de la réalisation d'une solution limpide.

b) Après ajout d'une grande quantité d'eau et agitation, la solution est limpide, c'est-à-dire qu'on n'observe qu'une seule phase dans la fiolle jaugée. Ceci montre que le corps pur $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\ell)}$ a totalement disparu. On peut modéliser le phénomène de dissolution par la réaction **totale**, d'équation :



Mais cette réaction ne peut pas à elle seule modéliser tout ce qui se passe lorsqu'on réalise cette solution. En effet, $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ est un acide faible et se dissocie partiellement, voir question d. Il peut y avoir en outre un peu de gaz qui s'échappe, voir question c.

c) L'odeur de « vinaigre » montre que du gaz $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{g})}$ s'échappe en partie de la solution. Le phénomène peut être modélisé par la réaction d'équation :



Cette réaction conduit donc à des pertes d'acide acétique dans l'atmosphère, si bien que l'on risque d'avoir en définitive une concentration réellement dissoute $C' < C$.

En principe, cette réaction doit se poursuivre jusqu'à ce que la pression partielle de l'acide acétique dans l'air surmontant la solution atteigne sa valeur d'équilibre. Si K° est la constante d'équilibre, on a à l'équilibre :

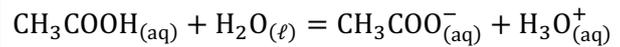
$$K^\circ = \frac{p_{\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{g})}} c^\circ}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}] p^\circ}$$

Heureusement, la valeur de K° est assez faible. Et de plus, la cinétique de la réaction est lente.

Les pertes d'acide acétique dans l'air peuvent donc être négligées si on prend les précautions suivantes :

- bien boucher la fiolle jaugée. Ainsi, le volume de gaz disponible est faible et on atteint $p_{\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{g})}}$ avec une petite quantité de matière ;
- laisser ouverte la fiolle le moins longtemps possible quand on prélève la solution et l'utiliser rapidement.

d) La réaction du b) ayant été rigoureusement totale, elle n'a plus lieu d'être. Si on néglige également le dégagement gazeux, alors la seule réaction à laquelle peut participer l'acide acétique dissous est celle de constante d'équilibre K_a :

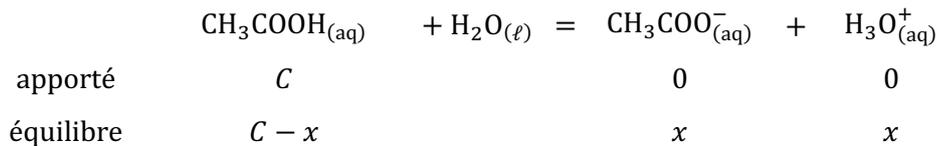


e) L'analyse à l'aide de papier pH montre qu'à l'équilibre, on a : $2 < \text{pH} < 3$.

Or $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]}{c^\circ}\right) \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = (10^{-\text{pH}})c^\circ$. On en déduit qu'à l'équilibre :

$$10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} < [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] < 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On réalise alors un tableau d'avancement (en concentrations) :



On constate que l'avancement volumique de la réaction à l'équilibre x est justement égal à la concentration d'équilibre $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]$. Donc :

$$10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} < x < 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

f) Pour calculer la valeur de x , on applique la loi de Guldberg et Waage et on résout l'équation en x :

$$K_a = \frac{x^2}{(C - x)c^\circ}$$

Pour résoudre, on pourrait développer, mettre sous la forme d'un polynôme de degré 2 égal à zéro, calculer le discriminant, etc... Mais l'énoncé demande « le calcul le plus simple possible ».

On peut donc utiliser l'information de la question précédente : comme $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} < x < 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et que $C = 0,350 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on constate donc que $x \ll C$.

Par conséquent, on peut affirmer que $C - x \approx C$.

Ceci traduit le fait que la réaction est **très peu avancée**.

L'équation à résoudre se **simplifie** donc en :

$$K_a = 10^{-4,8} = \frac{x^2}{Cc^\circ}$$

... qui donne immédiatement :

$$x = \sqrt{K_a C c^\circ} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

x représente moins de 1% de C : l'approximation est donc bien pertinente. Par contre, on ne peut pas garantir le troisième chiffre significatif pour la concentration d'équilibre de $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$. De toutes façons, K_a est donnée avec trop peu de précision pour cela, même si on résolvait l'équation du second degré sans l'approximation.

Conclusions :

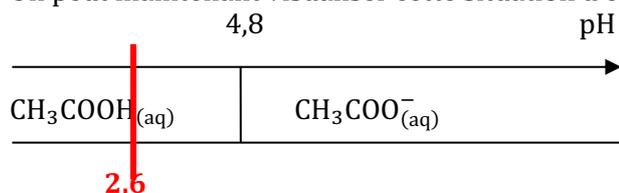
$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}] &\approx C = 0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}] &= [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = x = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= -\log 2,4 \cdot 10^{-3} = 2,6 \end{aligned}$$

Méthode : Même si on ne nous avait pas donné l'information sur le papier pH, il aurait été judicieux ici de faire l'hypothèse d'une réaction très peu avancée. En effet, la constante d'équilibre K_a est très inférieure à 1 (de l'ordre de 10^{-5}), ce qui est un signe d'une réaction a priori très peu favorable dans le sens direct.

Après l'obtention de x , il faut toujours s'assurer de la validité de notre hypothèse, en vérifiant que la

valeur de x trouvée est bien négligeable devant la valeur de C .

On peut maintenant visualiser cette situation d'équilibre sur le diagramme de prédominance :



On constate bien qu'à ce pH on est largement dans le domaine de prédominance de CH_3COOH , ce qui correspond bien au fait que la concentration de CH_3COO^- est très faible devant celle de CH_3COOH .

2) a) Le technicien doit préparer la solution de soude en dissolvant de l'hydroxyde de sodium (solide ionique de formule $\text{Na}(\text{OH})$) dans de l'eau.

La concentration de la solution de soude réalisée est, par définition :

$$C_b = \frac{n_{\text{NaOH, apporté}}}{V_b}$$

Pour préparer une solution de volume V_b , il faut donc introduire une quantité de matière $n_{\text{NaOH, apporté}} = C_b V_b = 0,100$ mol d'hydroxyde de sodium, soit une masse de $m = n \times M = 4,00$ g.

Mode opératoire :

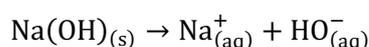
- Se munir de gants et de lunettes de protection. L'hydroxyde de sodium pur ou en solution concentrée est extrêmement corrosif.
- Introduire de l'eau distillée dans une fiole jaugée de 100 mL, environ à moitié de la fiole.
- Peser 4,00 g d'hydroxyde de sodium très pur dans une coupelle et les introduire dans la fiole jaugée avec un entonnoir à solide.
- Rincer la coupelle et l'entonnoir avec de l'eau distillée, que l'on recueille dans la fiole.
- Boucher et agiter délicatement la fiole (attention au caractère exothermique de la dissolution, prévoir un cristalliseur eau-glace).
- Ajouter de l'eau distillée en s'arrêtant un peu avant le trait de jauge. Boucher et agiter.
- Faire enfin la mise au trait (bas du ménisque aligné avec le trait de jauge). Boucher et agiter.

On ajoute maintenant cette solution à la précédente. Après cet ajout, le volume vaut $V_0 + V_b = 600$ mL, ce qui conduit à recalculer la concentration apportée d'acide acétique :

b) Concentration apportée en CH_3COOH :

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

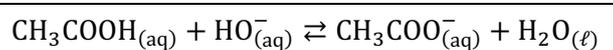
c) L'hydroxyde de sodium est un solide ionique et, après dissolution, la solution est limpide. L'équation de dissolution, totale, a donc pour équation :



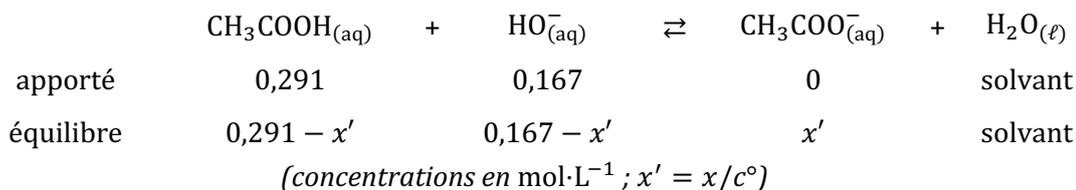
Pour chaque mole de $\text{Na}(\text{OH})$ introduite, on obtient donc une mole d'ions Na^+ et une mole d'ions HO^- . Cela revient donc à apporter directement ces ions à la concentration :

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

d) La réaction entre l'acide acétique et l'ion hydroxyde est une réaction acido-basique, c'est-à-dire qu'elle correspond à un échange de proton H^+ . L'acide CH_3COOH est le donneur de H^+ et la base HO^- est l'accepteur de H^+ , d'où l'équation :



e) On réalise un tableau d'avancement, en nommant x l'avancement volumique à l'équilibre (et x' sa valeur sans l'unité) :



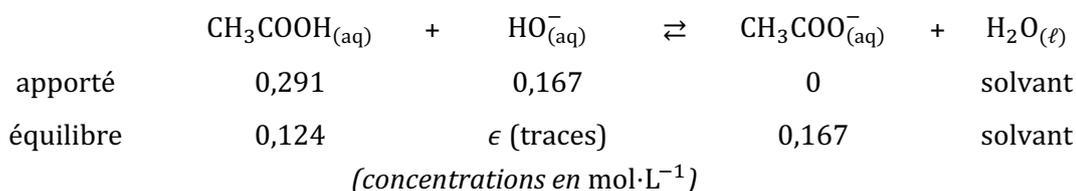
La loi de Guldberg et Waage appliquée à cet équilibre donne l'équation :

$$K^\circ = \frac{x'}{(0,291 - x')(0,167 - x')}$$

... qui conduit à une équation du second degré.

À nouveau, on peut s'affranchir de ce calcul en remarquant que, cette fois, $K^\circ \gg 1$. On peut donc faire l'hypothèse que la réaction sera **quasi-totale** (mais pas rigoureusement totale car les réactifs sont tous les deux des solutés).

Dans ce cas, on postule que le réactif limitant sera quasiment épuisé. Il s'agit ici de HO^- , on aura donc $x' \approx x'_{\text{max}} = 0,167$:



Pour terminer, il faut calculer la valeur de ϵ pour vérifier la cohérence de l'hypothèse. Pour cela, on utilise la loi de Guldberg et Waage, ϵ étant maintenant la seule inconnue :

$$K^\circ = \frac{0,167}{0,124\epsilon}$$

On en déduit :

$$\epsilon = \frac{0,167}{0,124K^\circ} = 8,5 \cdot 10^{-10}$$

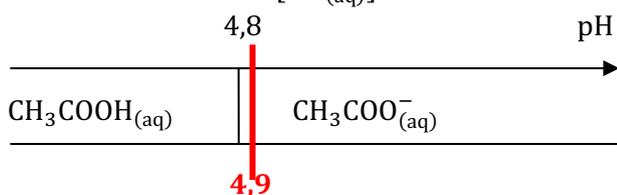
On a bien $\epsilon \ll 0,167$ sans l'ombre d'un doute ! Le résultat est donc valide :

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}] &= 0,124 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}] &= 0,167 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{HO}^-_{(\text{aq})}] &= 8,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Pour visualiser la situation sur un diagramme de prédominance, on doit calculer le pH. Comme on connaît la concentration d'équilibre de HO^- , on en déduit celle de H_3O^+ grâce à l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau :

$$\frac{[\text{HO}^-_{(\text{aq})}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]}{(c^\circ)^2} = K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] = \frac{K_e(c^\circ)^2}{[\text{HO}^-_{(\text{aq})}]} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 4,9$$



On se trouve cette fois très proche de la frontière, dans le domaine de prédominance de CH_3COO^- . Ceci est bien cohérent avec le fait que les deux concentrations sont bien du même ordre de grandeur, avec une concentration légèrement supérieure de CH_3COO^- par rapport à CH_3COOH .

f) La solution contient l'acide et la base d'un même couple, dans des concentrations voisines et suffisamment élevées :

Il s'agit donc d'une solution tampon.

Une solution tampon possède les deux propriétés fondamentales suivantes :

- avoir un pH qui varie peu si on ajoute des quantités modérées d'acide ou de base ;
- avoir un pH invariant par dilution modérée.

Rappel :

Cet exercice met en jeu les deux raisonnements les plus utilisés dans la résolution de problèmes d'équilibres, qui permettent de s'éviter des calculs fastidieux :

- dans la question 1, l'hypothèse de la **réaction peu avancée**, que l'on utilise a priori lorsque $K^\circ \ll 1$;
- dans la question 2, l'hypothèse de la **réaction quasi-totale**, que l'on utilise a priori lorsque $K^\circ \gg 1$.