

TS	Chimie	Identification d'un couple acide-base	Exercice résolu
-----------	---------------	--	------------------------

Enoncé

Lors de l'évaluation de ses capacités expérimentales au baccalauréat, Sofia, une élève de TS, doit identifier un couple acide-base, noté $HA_{(aq)}/A^{-}_{(aq)}$. Pour cela, elle dispose de deux solutions aqueuses S_A et S_B portant les étiquettes ci-contre.

Le couple acide-base à identifier est l'un des couples donnés dans le tableau ci-dessous :

Couple acide/base	Formules chimiques	pK_A
acide fluorhydrique/ion fluorure	$HF_{(aq)}/F^{-}_{(aq)}$	3,2
acide méthanoïque/ion méthanoate	$HCOOH_{(aq)}/HCOO^{-}_{(aq)}$	3,8
sulfure d'hydrogène/ion hydrosulfure	$H_2S_{(aq)}/HS^{-}_{(aq)}$	7,0
acide hypochloreux/ion hypochlorite	$HClO_{(aq)}/ClO^{-}_{(aq)}$	7,3

On donne également les zones de virage de quelques indicateurs colorés :

Indicateur	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	3,8 - 5,4	Bleu
Rouge de méthyle	Rouge	4,2 - 6,2	Jaune

A. Première partie : étude colorimétrique

Dans trois tubes à essais, Sofia verse environ 2 mL de la solution S_A . Elle ajoute dans le premier quelques gouttes d'hélianthine qui devient jaune et, dans le deuxième, quelques gouttes de vert de bromocrésol qui devient vert.

- Sans justifier, donner un encadrement de la valeur du pH.
 - Quelle serait la teinte de la solution si Sofia ajoutait dans le troisième tube quelques gouttes de rouge de méthyle ?
- Écrire l'équation chimique de l'équilibre qui existe dans la solution S_A .
 - Déterminer les encadrements des concentrations molaires à l'équilibre en ions oxonium et en ions A^{-} .
 - Comparer la concentration molaire à l'équilibre de la forme acide HA et la concentration c en soluté apporté. Conclusion ?
- Donner l'expression de la constante d'acidité K_A du couple étudié.
 - Déduire de ce qui précède un encadrement de K_A , puis de pK_A .
 - Sofia peut-elle identifier le couple acide-base ?

B. Deuxième partie : étude pH-métrique

Après avoir étalonné son pH-mètre, Sofia mesure le pH de 8 solutions différentes préparées en mélangeant un volume V_A de la solution S_A et un volume V_B de la solution S_B . Les résultats des mesures sont consignés dans le tableau en annexe n°1.

1. a) Compléter les deux dernières lignes du tableau donné en annexe.

b) Tracer, sur le papier millimétré donné en annexe n°2, le graphe représentatif de la fonction :

$$\log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \rightarrow \text{pH}\left(\log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)\right). \text{Échelle : } 1,0 \text{ cm pour } 0,20 \text{ unité sur chacun des deux axes.}$$

c) Établir les expressions littérale et numérique de la droite obtenue.

2. a) Etablir la relation entre le pH du mélange, le pK_A du couple et le rapport des concentrations en forme basique et acide à l'équilibre : $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$.

b) Lors du mélange des solutions S_A et S_B , aucune réaction n'a lieu. En conséquence, à tout instant, les quantités de l'acide HA et de la base A^- sont les quantités initiales. Montrer que :

$$\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} = \frac{V_B}{V_A}.$$

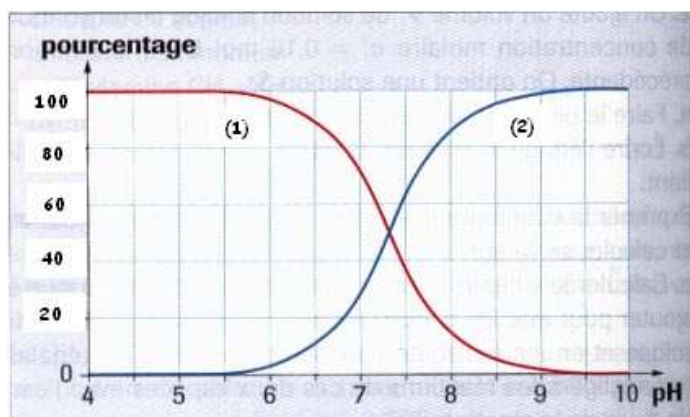
c) Dédurre de ce qui précède la valeur du pK_A du couple acide-base étudié et l'identifier.

C. Troisième partie : confirmation

On fournit à Sofia le diagramme de distribution d'un couple acide-base.

1. Expliquer pourquoi ce diagramme est celui du couple qu'il fallait identifier à la question B.2.c.

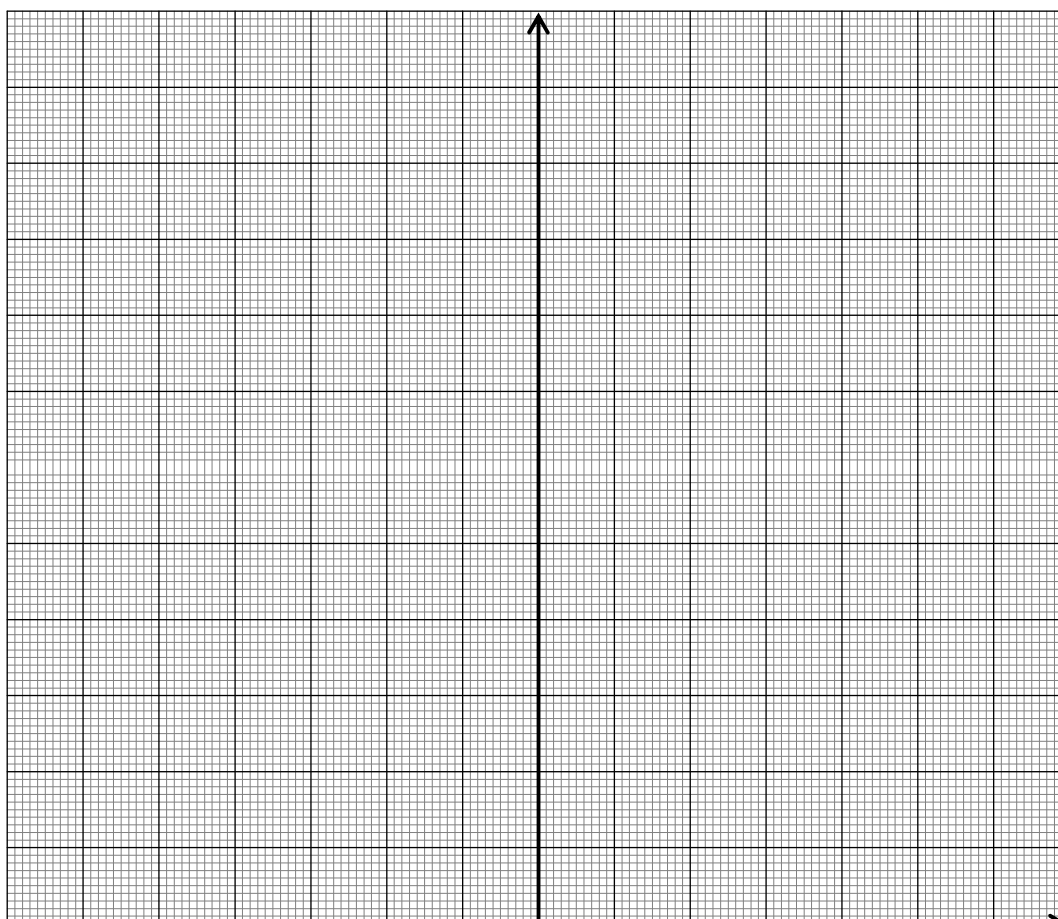
2. Identifier les courbes (1) et (2), puis construire le diagramme de prédominance du couple dont il est question.



Annexe

Annexe n°1

Mélange n°	1	2	3	4	5	6	7	8
V_B	4,0	10	20	30	40	40	40	40
V_A	40	40	40	40	30	20	10	4,0
pH	6,3	6,7	7,0	7,2	7,4	7,6	7,9	8,3
$\frac{V_B}{V_A}$								
$\log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$								

Annexe n°2

Corrigé

A. Première partie : étude colorimétrique

1. a) Sans justifier, donner un encadrement de la valeur du pH.

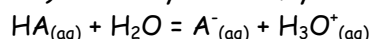
L'hélianthine est jaune : $\text{pH} > 4,4$. Le vert de bromocrésol est vert (teinte sensible) : $3,8 < \text{pH} < 5,4$.

Pour conclure : $4,4 < \text{pH} < 5,4$

b) Quelle serait la teinte de la solution si Sofia ajoutait dans le troisième tube quelques gouttes de rouge de méthyle ?

Le pH se situe dans la zone de virage du rouge de méthyle. La couleur sera donc orangée (teinte sensible du rouge de méthyle).

2. a) Écrire l'équation chimique de l'équilibre qui existe dans la solution S_A .



b) Déterminer les encadrements des concentrations molaires à l'équilibre en ions oxonium et en ions A^- .

A l'équilibre : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{A}^-]_{\text{éq}} = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow 10^{-5,4} < [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{A}^-]_{\text{éq}} < 10^{-4,4}$

$\Rightarrow 4,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1} < [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{A}^-]_{\text{éq}} < 4,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

c) Comparer la concentration molaire à l'équilibre de la forme acide HA et la concentration c en soluté apporté. Conclusion ?

Conservation de la matière : $c = [\text{HA}]_{\text{éq}} + [\text{A}^-]_{\text{éq}} \Rightarrow [\text{HA}]_{\text{éq}} = c - [\text{A}^-]_{\text{éq}}$

L'encadrement trouvée à la question précédente permet d'affirmer que $[\text{A}^-]_{\text{éq}}$ est négligeable devant c.

On en déduit que $[\text{HA}]_{\text{éq}} \approx c$: l'acide HA est très faiblement dissocié et sa réaction avec l'eau est très limitée.

3. a) Donner l'expression de la constante d'acidité K_A du couple étudié.

$$K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{[\text{HA}]_{\text{éq}}}$$

b) Dédire de ce qui précède un encadrement de K_A , puis de $\text{p}K_A$.

$$\frac{(4,0 \times 10^{-6})^2}{8,0 \times 10^{-3}} < K_A < \frac{(4,0 \times 10^{-5})^2}{8,0 \times 10^{-3}} \Rightarrow 2,0 \times 10^{-9} < K_A < 2,0 \times 10^{-7}$$

$$\text{p}K_A = -\log K_A \Rightarrow 6,7 < \text{p}K_A < 8,7$$

c) Sofia peut-elle identifier le couple acide-base ?

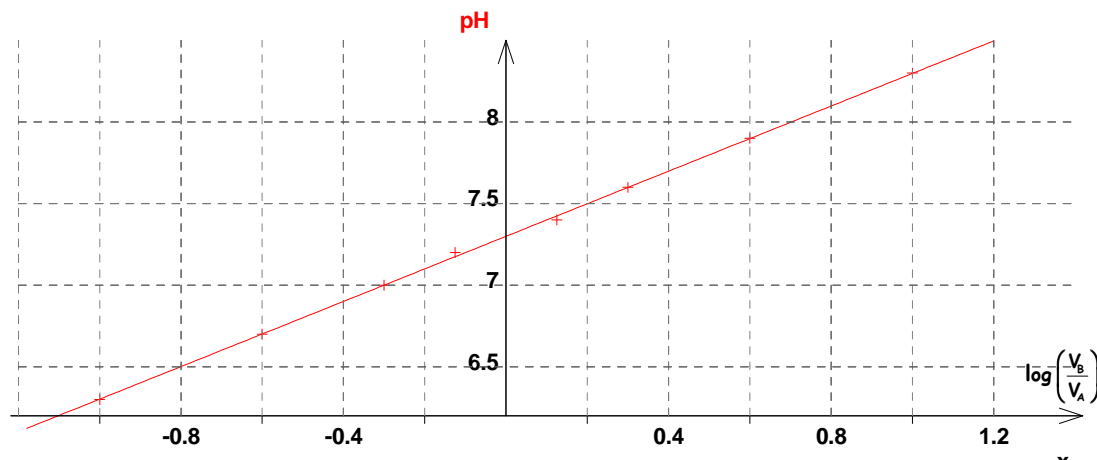
Non, car l'encadrement n'est pas assez précis : il peut s'agir du couple du sulfure d'hydrogène ou du couple de l'acide hypochloreux.

B. Deuxième partie : étude pH-métrique

1. a) Compléter les deux dernières lignes du tableau donné en annexe n°1.

Mélange n°	1	2	3	4	5	6	7	8
$\frac{V_B}{V_A}$	1,0	0,25	0,50	0,75	1,3	2,0	4,0	10
$\log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$	-1,0	-0,60	-0,30	-0,13	0,12	0,30	0,60	1,0

b) Tracer, sur le papier millimétré donné en annexe n°2, le graphe représentatif de la fonction : $\log\left(\frac{V_b}{V_a}\right) \rightarrow \text{pH}\left(\log\left(\frac{V_b}{V_a}\right)\right)$. Échelle : 1,0 cm pour 0,20 unité sur chacun des deux axes.



c) Établir les expressions littérale et numérique de la droite obtenue.

On obtient une droite ne passant pas par l'origine. Son équation est : $\text{pH} = a \cdot \log\left(\frac{V_b}{V_a}\right) + b$

(a : coefficient directeur et b : ordonnée à l'origine).

Par lecture graphique : $b = 7,3$

Calcul du coefficient directeur : on travaille avec les points A (-0,60 ; 6,7) et B(0,60 ; 7,9)

$$a = \frac{7,9 - 6,7}{0,60 - (-0,60)} = 1,0$$

L'équation numérique de la droite est donc : $\text{pH} = \log\left(\frac{V_b}{V_a}\right) + 7,3$

2. a) Etablir la relation entre le pH du mélange, le pK_A du couple et le rapport des concentrations en forme

basique et acide à l'équilibre : $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$.

$$\log_{10} K_A = \log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}\right) \Rightarrow \log K_A = \log [A^-]_{\text{éq}} + \log [H_3O^+]_{\text{éq}} - \log [HA]_{\text{éq}}$$

$$\Rightarrow -\log [H_3O^+] = -\log K_A + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$$

) Lors du mélange des solutions S_A et S_B , aucune réaction n'a lieu. En conséquence, à tout instant, les quantités de

l'acide HA et de la base A^- sont les quantités initiales. Montrer que : $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} = \frac{V_B}{V_A}$.

$$[HA]_{\text{éq}} = [A]_0 = c \cdot V_A \quad \text{et} \quad [A^-]_{\text{éq}} = [A^-]_0 = c \cdot V_B$$

$$\Rightarrow \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} = \frac{c \cdot V_B}{c \cdot V_A} \Rightarrow \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} = \frac{V_B}{V_A}$$

c) Dédurre de ce qui précède la valeur du pK_A du couple acide-base étudié et l'identifier.

Des relations trouvées aux questions B.1.c, B.2.a et B.2.b, on déduit que pour $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}} = \frac{V_B}{V_A} = 1,0$ on

a $pH = pK_A = b$ (ordonnée à l'origine de la droite). Donc le pK_A du couple étudié est de 7,3 et qu'il s'agit du couple $HClO_{(aq)}/ClO^-_{(aq)}$.

C. Troisième partie : confirmation

1. Expliquer pourquoi ce diagramme est celui du couple qu'il fallait identifier à la question B.2.c

Pour $p_A = p_B = 50\%$ on a $[HA]_{\text{éq}} = [A^-]_{\text{éq}}$ et $pH = pK_A$. Le point d'intersection des courbes (1) et (2) a pour abscisse $pH = pK_A = 7,3$: il s'agit bien du diagramme de distribution du couple étudié.

2. Identifier les courbes (1) et (2), puis construire le diagramme de prédominance du couple dont il est question.

(1) : $HClO_{(aq)}$ et (2) : $ClO^-_{(aq)}$

Diagramme de prédominance :

