

Note du groupe baccalauréat :

Cet énoncé reprend l'exercice du sujet national 1995 relatif à l'acide méthanoïque ; celui-ci est rappelé à la suite.

Dans l'énoncé 1995, les questions modifiées ou supprimées en fonction du nouveau programme figurent en italique. Il en est de même pour les questions nouvelles, dans la proposition de rédaction du nouvel exercice.

Les phénomènes sont étudiés sans calculs de concentration des espèces en solution mais à partir des constantes de réaction.

ACIDE BENZOÏQUE

ÉNONCÉ

Les mesures sont effectuées à 25°C.

Couples acide/base :

acide benzoïque/ion benzoate : $pK_a = 4,2$

couples de l'eau : H_3O^+/H_2O : $pK_a = 0$

H_2O/HO^- : $pK_a = 14$

Etude du couple acide benzoïque/ion benzoate : $C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$.

1. On mesure le pH d'une solution S_1 d'acide benzoïque de concentration $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH-mètre indique 3,1.

- Pourquoi cette mesure permet-elle d'affirmer que l'acide benzoïque est un acide faible dans l'eau ? Justifier.
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau. Donner l'expression de la constante d'acidité du couple considéré.

OBJECTIFS ÉVALUÉS

Savoir interpréter qualitativement une mesure de pH.

Savoir associer à un phénomène chimique une équation-bilan et une grandeur.

2. On mesure ensuite le pH d'une solution S_2 de benzoate de sodium de concentration $c_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On trouve $pH = 8,1$.

Le benzoate de sodium (C_6H_5COONa) est un corps pur ionique dont les ions se dispersent totalement en solution.

- Pourquoi la mesure du pH réalisée permet-elle d'affirmer que l'ion benzoate est une base faible dans l'eau ? Justifier.
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'ion benzoate avec l'eau. Exprimer la constante de cette réaction et calculer sa valeur.

Savoir interpréter qualitativement une mesure de pH.

Savoir associer à un phénomène chimique une équation-bilan et une grandeur (K_R).

3. On ajoute à la solution S_1 quelques gouttes d'une solution de soude. Le pH prend alors la valeur 5,2.

- Indiquer, sans calcul, en utilisant une échelle de pH, quelle est l'espèce du couple qui prédomine dans la solution obtenue.
- Noter, sur une échelle des pK_a , les différents couples acide/base qui interviennent dans la solution S_1 et dans la solution de soude.
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction acide-base qui se produit lors du mélange de la solution S_1 et de la solution de soude.
- Calculer la constante de cette réaction.
- En déduire si la réaction peut être considérée ou non comme totale.

Connaître la notion de domaine de prédominance.

Connaître les couples de l'eau et leur pK_a .

Connaître l'équation-bilan d'une réaction acide faible - base forte.

Savoir calculer une constante de réaction à partir des pK_a .

Savoir donner la signification qualitative d'une grandeur (K_R).

4. On réalise une solution S en mélangeant 20 cm³ de solution S_1 et 20 cm³ de solution S_2 .

A partir de la réaction se produisant lors du mélange, déduire, sans calcul, que la concentration de l'acide benzoïque, dans la solution S , est égale à celle de sa base conjuguée. En déduire la valeur du pH de la solution S .

Savoir écrire l'équation-bilan de la réaction d'un acide sur une base.

Connaître l'expression de K_a ou pK_a .

COMPARAISON : ÉNONCÉ 1995

Les mesures sont effectuées à 25°C.

Un élève désire montrer expérimentalement que le couple acide méthanoïque HCOOH/ion méthanoate HCOO⁻ met en jeu un acide faible et une base faible dans l'eau. Il détermine la valeur du pK_a de ce couple. Pour cela, il mesure le pH de trois solutions aqueuses.

1. Il dispose d'une solution aqueuse (S) d'acide méthanoïque de concentration $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH-mètre indique la valeur 2,6.

- Pourquoi cette mesure permet-elle d'affirmer que l'acide méthanoïque est un acide faible dans l'eau ? Justifier.
- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau. Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple considéré.
- Calculer les concentrations des espèces présentes en solution et vérifier que la valeur du pK_a est 3,8.

2. L'élève mesure ensuite le pH d'une solution aqueuse (S') de méthanoate de sodium, de concentration $4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Il trouve 8,2. Le méthanoate de sodium (NaHCOO) est un corps pur ionique dont les ions se dispersent totalement en solution.

- Pourquoi cette mesure permet-elle d'affirmer que l'ion méthanoate est une base faible dans l'eau ? Justifier.
- L'élève ajoute à (S') quelques gouttes d'une solution d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} . Le pH vaut alors 5,2. Indiquer, sans calcul, sur une échelle de pH, quelle est l'espèce majoritaire du couple étudié dans le mélange.

3. Enfin, l'élève mélange 20 mL de la solution (S) et 20 mL de la solution (S'). La mesure au pH-mètre indique 3,8.

- Déterminer les quantités de matière d'acide méthanoïque initialement introduit dans l'échantillon de (S), et d'ions méthanoate initialement introduits dans l'échantillon de (S'). En admettant que ces espèces n'ont subi qu'un effet de dilution lors du mélange, déduire la valeur du pK_a du couple considéré.
- L'élève ajoute divers réactifs au mélange de (S) et de (S'). Il observe les indications du pH-mètre. Dans le tableau joint en annexe, cocher les cases correspondant aux observations. Aucune justification n'est demandée.

ANNEXE

Réactif ajouté au mélange	le pH augmente	le pH diminue	le pH reste voisin de 3,8
50 mL d'eau distillée			
2 mL d'acide chlorhydrique à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$			
2 mL de soude à $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$			

Réponses	Barème	Observations
<p>1. a. Si l'acide benzoïque était un acide fort, il réagirait totalement avec l'eau. Pour une solution de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{H}_3\text{O}^+] = c$.</p> <p>Ici le pH est égal à 3,1 donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,1} \text{ mol.L}^{-1}$;</p> <p>$[\text{H}_3\text{O}^+]$ est inférieure à c donc la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau est limitée. L'acide benzoïque est un acide faible.</p>		
<p>1. b. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$</p> $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}$		
<p>2. a. Le pH est supérieur à 7 donc la solution est basique.</p> <p>L'ion sodium est indifférent. Si l'ion benzoate était une base forte, il réagirait totalement avec l'eau en formant des ions hydroxyde HO^-. Pour une solution de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{HO}^-] = c$ et $\text{pH} = 12,0$. Ici le pH est égal à 8,1 ; $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est supérieure à $10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]$ est inférieure à c, donc la réaction de l'ion benzoate avec l'eau est limitée. L'ion benzoate est une base faible.</p>		
<p>2. b. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{HO}^-$</p> $K_R = \frac{[\text{HO}^-][\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]} = \frac{K_e}{K_a} = 1,6 \cdot 10^{-10}$		

<p>3. a. $\text{pH} > \text{pK}_a$ donc la base du couple prédomine :</p> <div style="text-align: center;"> <p style="margin-left: 20px;"> $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ prédomine prédomine </p> <p style="margin-left: 20px;"> pKa pH </p> <p style="margin-left: 20px;"> 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 </p> </div>		
<p>3. b.</p> <div style="text-align: center;"> <p style="margin-left: 20px;"> Base Acide </p> <p style="margin-left: 20px;"> HO⁻ 14 H₂O </p> <p style="margin-left: 20px;"> C₆H₅COO⁻ 4,2 C₆H₅COOH </p> <p style="margin-left: 20px;"> H₂O 0 H₃O⁺ </p> </div>		<p>On peut admettre d'autres dispositions de l'axe des pK_A et des couples acide/base.</p>

<p>3. c.</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{HO}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ $K_R = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}][\text{HO}^-]} = \frac{K_a}{K_e}$ <p>$K_R = 10^{14-4,2} = 6,3 \cdot 10^9$</p> <p>La constante de réaction est très grande : la réaction peut être considérée comme totale.</p>	<p>Exemple de raisonnement possible mais non exigible : espèces présentes avant toute réaction acide-base :</p> <ul style="list-style-type: none"> • dans les deux solutions, avant autoprotolyse : H_2O • dans la solution S_1, avant réaction avec l'eau : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ • dans la solution de soude : HO^- <p>L'acide le plus fort est l'acide benzoïque et la base la plus forte l'ion hydroxyde, d'où la réaction...</p>
---	---

<p>4.</p> <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">pK_a</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">Base</td> <td style="text-align: center;">↑</td> <td style="text-align: center;">Acide</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">HO^-</td> <td style="text-align: center;">14</td> <td style="text-align: center;">H_2O</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$</td> <td style="text-align: center;">4,2</td> <td style="text-align: center;">$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">H_2O</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">H_3O^+</td> </tr> </table> $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ <p>La quantité initiale de chaque espèce n'est pas modifiée lors du mélange. Les deux solutions S_1 et S_2 ont la même concentration et on en prélève le même volume ; l'acide benzoïque et l'ion benzoate ont donc même concentration dans le mélange.</p> <p>Comme $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg [\text{B}]/[\text{A}]$, $\text{pH} = \text{pK}_a = 4,2$.</p>		pK_a		Base	↑	Acide	HO^-	14	H_2O	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	4,2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	H_2O	0	H_3O^+	<p>Exemple de raisonnement possible mais non exigible : espèces présentes avant toute réaction acide-base :</p> <ul style="list-style-type: none"> • dans la solution S_1 : H_2O et $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ • dans la solution S_2 : H_2O et $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ <p>L'acide le plus fort est l'acide benzoïque et la base la plus forte est l'ion benzoate, d'où la réaction...</p>
	pK_a															
Base	↑	Acide														
HO^-	14	H_2O														
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	4,2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$														
H_2O	0	H_3O^+														