

Exercices d'entraînement :**□ Exercice 17.3. Courbes de distribution ★**

1 Les différentes formes basiques issues du diacide sulfureux sont évidemment HSO_3^- et SO_3^{2-} . Plus une forme est protonée (porteuse de protons H^+), plus elle est dominante à bas pH. On en déduit que la courbe en traits pointillés bleus est associée à H_2SO_3 , celle en trait plein vert à HSO_3^- et celle en traits alternés rouge à SO_3^{2-} .

2 D'après la relation de Henderson, le pH est égal au pK_a du couple lorsque les deux formes acide et basique coexistent en même proportion. Par lecture graphique, on en déduit

$$\text{pK}_a(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 1,8 \quad \text{et} \quad \text{pK}_a(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2.$$

3 Voir figure 1.

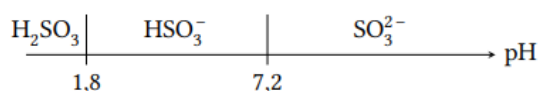
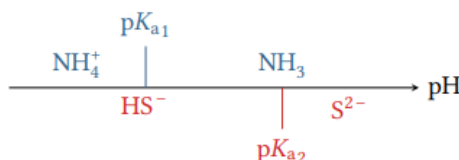


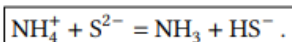
Figure 1 – Diagramme de prédominance de l'acide sulfureux.

4 Compte tenu des courbes de distribution, la concentration en forme la plus basique SO_3^{2-} est négligeable à $\text{pH} = 2,5$. On lit sur les courbes qu'à ce pH les dérivés de l'acide sulfureux se trouvent 82 % sous forme de HSO_3^- et à 18 % sous forme de H_2SO_3 , d'où on déduit les concentrations,

$$[\text{HSO}_3^-] = 0,82 c_t = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{H}_2\text{SO}_3] = 0,18 c_t = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

□ Exercice 17.4. Mise en solution du sulfure d'ammonium ★

2 On constate sur les diagrammes de prédominance que **les ions NH_4^+ et S^{2-} sont incompatibles**. Lorsque le sulfure d'ammonium se dissout en ses ions constitutifs, la réaction qui a lieu s'écrit



Sa constante d'équilibre s'écrit

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{HS}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

ce qui permet d'identifier

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{\text{pK}_{a2} - \text{pK}_{a1}} = 10^{3,8}.$$

3 Compte tenu de la stœchiométrie du solide, la quantité de matière initiale en ammonium est le double de celle en sulfure. On en déduit le tableau d'avancement, écrit en termes de concentration ($c = n/V = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) car toutes les espèces sont en solution.

	NH_4^+	+	S^{2-}	=	NH_3	+	HS^-
état initial	$2c$		c		0		0
état d'équilibre	$2c - x_{\text{éq}}$		$c - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

Compte tenu de la valeur de la constante d'équilibre, on peut considérer la transformation quasi-totale, soit $x_{\text{éq}} \approx c$. On en déduit toutes les concentrations finales, sauf celle du réactif limitant :

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{NH}_3]_{\text{éq}} = [\text{HS}^-]_{\text{éq}} = c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La concentration en réactif limitant se déduit de la loi d'action des masses,

$$\frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} [\text{HS}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}}} = K \quad \text{d'où} \quad [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} [\text{HS}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} K} = \frac{c}{K}$$

et ainsi

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On vérifie bien que le réactif limitant est très minoritaire, et que l'hypothèse de transformation quasi-totale est justifiée.

4 Le pH se détermine grâce à la relation d'Henderson. Le mieux est d'utiliser le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ car les deux espèces sont présentes en quantité macroscopique. Comme $[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{NH}_3]_{\text{éq}}$ alors

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log 1 \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{pH} = 9,2.}$$

□ Exercice 17.5. Équilibres acido-basiques de l'acide tartrique ★★

1 La fraction massique τ de la solution est définie à partir de la masse m d'acide tartrique (sous toutes ses formes) qu'elle contient rapportée à sa masse totale m_{tot} ,

$$\tau = \frac{m}{m_{\text{tot}}}.$$

Elle est donc reliée à la concentration molaire totale C par

$$\tau = \frac{nM}{\rho V} = \frac{CM}{\rho}$$

d'où on déduit

$$C = \frac{\tau \rho}{M} = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2 On constate sur le diagramme de prédominance, figure 2, que le pH de la solution se trouve dans le domaine de prédominance de HT^- . Comme $\text{pH} > \text{p}K_{a1} + 1$, on en déduit que $[\text{H}_2\text{T}]$ est négligeable. En revanche, il est trop proche de la frontière avec T^{2-} pour faire la même hypothèse. Ainsi,

$$C = [\text{H}_2\text{T}] + [\text{HT}^-] + [\text{T}^{2-}] \approx [\text{HT}^-] + [\text{T}^{2-}].$$

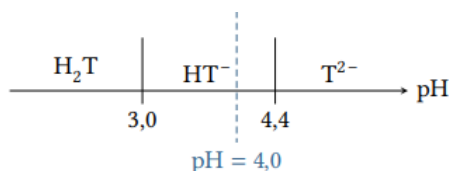


Figure 2 – Diagramme de prédominance de l'acide tartrique.

3 D'après la loi d'action des masses appliquée à l'équilibre entre HT^- et T^{2-} ,

$$K_{a2} = \frac{[\text{T}^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HT}^-]} \quad \text{d'où} \quad K_{a2} (C - [\text{T}^{2-}]) = [\text{T}^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{soit} \quad [\text{T}^{2-}] = \frac{C}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}}}$$

et ainsi

$$[\text{T}^{2-}] = \frac{C}{1 + 10^{-\text{pH} + \text{p}K_{a2}}} = 0,14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On en déduit directement

$$[\text{HT}^-] = C - [\text{T}^{2-}] = 0,36 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Enfin, la concentration résiduelle en $[\text{H}_2\text{T}]$ se détermine à partir de la loi d'action des masses appliquée à l'équilibre entre H_2T et HT^- ,

$$K_{a1} = \frac{[\text{HT}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{T}]} \quad \text{donc} \quad [\text{H}_2\text{T}] = \frac{[\text{HT}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

□ Exercice 17.6. Mesure de la constante d'acidité d'un indicateur coloré ★★

1 La couleur d'une substance est la couleur complémentaire de celle qu'elle absorbe le plus. Pour HIn, la longueur d'onde du maximum d'absorption est associée au violet, donc une solution contenant uniquement HIn est **jaune**. Réciproquement, la longueur d'onde la plus absorbée par In^- est rouge, si bien qu'une solution ne contenant que la forme basique apparaît **bleue**.

2 Dans la zone de virage, les deux formes acide et basique sont présentes en quantités macroscopiques et la couleur de la solution est donnée par les règles de la synthèse soustractive (chaque forme absorbe une partie du rayonnement). Elle apparaît **verte**.

3 L'absorbance d'une solution contenant N espèces colorées est donnée par

$$A = \sum_{n=1}^N \varepsilon_n(\lambda) \ell c_n,$$

où ℓ est la longueur de la cuve de spectrophotométrie, $\varepsilon_n(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire de l'espèce n à la longueur d'onde de travail λ et c_n la concentration molaire de l'espèce en question. Cette loi est valable tant que les solutions sont suffisamment diluées.

4 Notons respectivement ε_a et ε_b les coefficients d'absorption molaire des formes acide et basique à la longueur d'onde λ_1 . Par définition, $c = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$.

► En milieu fortement acide, la forme acide est très majoritaire donc $[\text{HIn}] \simeq c$ et

$$A_1 = \varepsilon_a \ell c.$$

► En milieu fortement basique, c'est cette fois la forme basique qui est très majoritaire et

$$A_2 = \varepsilon_b \ell c.$$

► Pour le pH intermédiaire, les deux formes contribuent à l'absorbance de la solution,

$$A_S = \varepsilon_a \ell [\text{HIn}]_S + \varepsilon_b \ell [\text{In}^-]_S.$$

En combinant ces différents résultats,

$$A_1 - A_S = \varepsilon_a \ell (c - [\text{HIn}]_S) - \varepsilon_b \ell [\text{In}^-]_S \quad \text{et} \quad A_S - A_2 = \varepsilon_a \ell [\text{HIn}]_S + \varepsilon_b \ell ([\text{In}^-]_S - c).$$

Comme $c = [\text{HIn}]_S + [\text{In}^-]_S$ alors

$$A_1 - A_S = (\varepsilon_a - \varepsilon_b) \ell [\text{In}^-]_S \quad \text{et} \quad A_S - A_2 = (\varepsilon_a - \varepsilon_b) \ell [\text{HIn}]_S$$

d'où on conclut

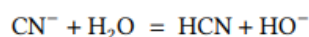
$$\boxed{\frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2} = \frac{[\text{In}^-]_S}{[\text{HIn}]_S}}.$$

5 Comme le pH de la solution S est connu, le $\text{p}K_a$ s'en déduit directement :

$$\text{pH}_S = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{In}^-]_S}{[\text{HIn}]_S} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{p}K_a = \text{pH}_S - \log \frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2} = 7,2}.$$

□ Exercice 17.7. Mesure de pKa par conductimétrie ★★

Les ions cyanure CN^- étant une base faible, ils réagissent avec l'eau selon la réaction



de constante d'équilibre telle que

$$K_b = \frac{[\text{HO}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{K_a}.$$

Le tableau d'avancement de la réaction s'écrit

	CN^-	+	H_2O	=	HCN	+	HO^-
initial	c		solvant		0		0
final	$c - x$		solvant		x		x

Ainsi, d'après la loi de Kohlrausch, la conductivité de la solution s'écrit

$$\sigma = \lambda_{\text{HO}^-}^\circ x + \lambda_{\text{CN}^-}^\circ (c - x) + \lambda_{\text{K}^+}^\circ c \quad \text{d'où} \quad x = \frac{\sigma - (\lambda_{\text{CN}^-}^\circ + \lambda_{\text{K}^+}^\circ)c}{\lambda_{\text{HO}^-}^\circ - \lambda_{\text{CN}^-}^\circ} = 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

⚠⚠⚠ **Attention !** La loi de Kohlrausch impose d'écrire toutes les grandeurs dans les unités SI... or l'unité SI du volume est le m^3 , pas le litre. Par conséquent, les concentrations doivent être exprimées en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (se retrouve qualitativement : 1 m^3 étant plus volumineux que 1 L , la quantité de matière y est plus importante à concentration fixée).

Le pH de la solution vaut alors

$$\text{pH} = -\log \frac{K_e}{x} = 10,5.$$

Par ailleurs, d'après la LAM,

$$\frac{x^2}{c - x} = \frac{K_e}{K_a} \quad \text{d'où} \quad \text{p}K_a = -\log \frac{K_e(c - x)}{x^2} = 9,2$$