

TD χ 8 – Réactions d'échanges de proton

Corrections



Correction de l'exercice n° ?? « Mélange d'acides et de base »:

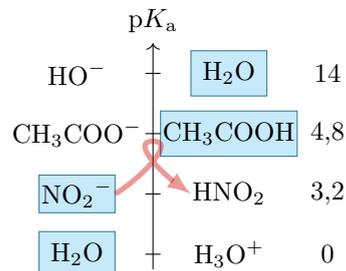
Du fait de la dilution associée au mélange, calculons d'abord les concentrations initiales après mélange :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = C_1 = \frac{10}{16} \times 0,1 = 6,25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{NO}_2^-] = C_2 = \frac{6}{16} \times 0,1 = 3,75 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

► Hypothèses :

- n° 1 : AE négligeable ;
- n° 2 : on néglige les dissociations de CH₃COOH et NO₂⁻ dans l'eau.
Seule la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte a lieu :

	CH ₃ COOH	+	NO ₂ ⁻	=	CH ₃ COO ⁻	+	HNO ₂
EI	C ₁		C ₂		0		0
EF	C ₁ - x		C ₂ - x		x		x



La valeur de la constante d'équilibre vaut $K^\circ = 10^{-1,6} \simeq C_1, C_2$. Il n'est donc pas pertinent de supposer que la réaction avance peu. La LAM donne donc :

$$K^\circ = Q_{\text{éq}} = \frac{x^2}{(C_1 - x)(C_2 - x)} \Leftrightarrow x^2(1 - K^\circ) + x \times K^\circ(C_1 + C_2) - C_1C_2K^\circ = 0$$

$$\Rightarrow x = \frac{-K^\circ(C_1 + C_2) + \sqrt{K^{\circ 2}(C_1 + C_2)^2 + 4C_1C_2K^\circ(1 - K^\circ)}}{2(1 - K^\circ)} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 6,59 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{\text{a}_1} + \log \frac{[\text{AcO}^-]}{[\text{AcOH}]} = \text{p}K_{\text{a}_1} + \log \frac{x}{C_1 - x} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 3,9$$

► Validité.

On a négligé :

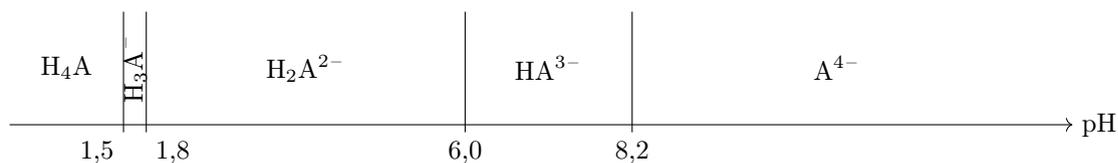
- (α) : AcOH + H₂O = AcO⁻ + H₃O⁺ d'avancement $y = [\text{AcO}^-]_\alpha = h = 10^{-3,9} = 1,3 \times 10^{-4} \ll x = [\text{AcO}^-]_{\text{RP}}$.
- (β) : NO₂⁻ + H₂O = HNO₂ + HO⁻ d'avancement $z = [\text{HNO}_2]_\beta = \omega = \frac{K_e}{h} = 7,9 \times 10^{-11} \ll x = [\text{HNO}_2]_{\text{RP}}$.
- l'AE, *a fortiori*, est également négligeable : tout est OK !



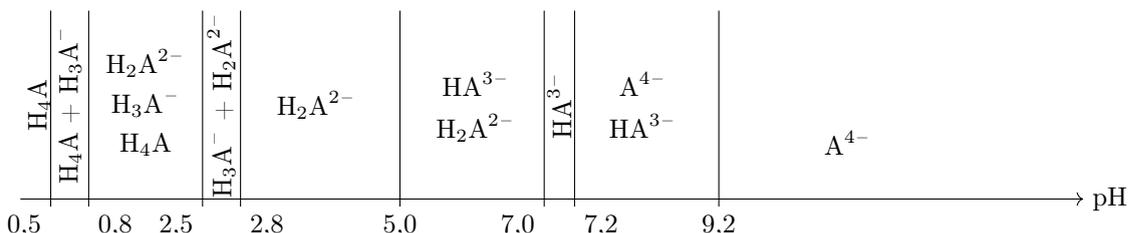
Correction de l'exercice n° ?? « Diagramme de prédominance d'un polyacide » :

L'acide diphasphorique est noté H_4A pour plus de clarté dans les diagrammes ci-dessous.

1. Prédominance simple :

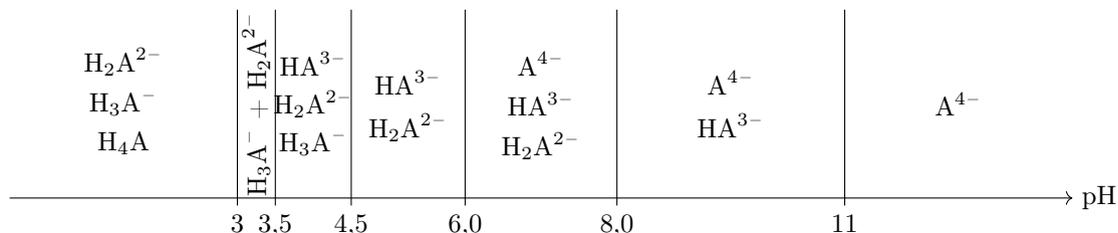


2. Prédominance facteur 10 :



Il n'existe pas de domaine propre à l'ion trihydrogénodiphosphate

3. Grâce au diagramme de distribution, on peut tracer le diagramme de prédominance « exact » de l'acide diphasphorique :



Hormis l'ion diphosphate $P_2O_7^{4-}$ pour $pH > 11$, aucune espèce n'a de domaine propre.

4. Le système est siège de plusieurs RQ successives.

Traisons-les les unes après les autres en gardant le principe que l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte :

RQ ₁	$A^{4-} + H_4A = HA^{3-} + H_3A^-$	$K_1 = 10^{6,7} > 10^3$
Σ_1	0,20 0,15 0 0	
Σ_2	0,05 0 0,15 0,15	

On obtient un nouveau système (Σ_2), équivalent au système initial (Σ_1) puisqu'une RQ permet de passer de l'un à l'autre.

Le système Σ_2 présente toujours des espèces incompatibles. Une nouvelle réaction quantitative se produit :

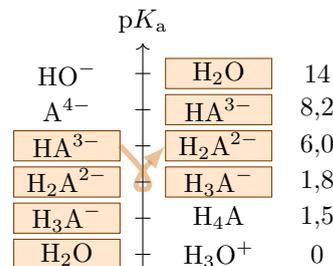
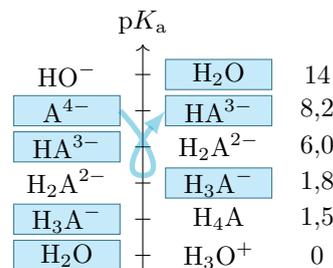
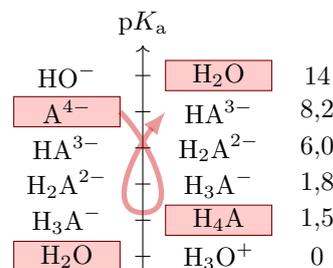
RQ ₂	$A^{4-} + H_3A^- = HA^{3-} + H_2A^{2-}$	$K_2 = 10^{6,4} > 10^3$
Σ_2	0,05 0,15 0,15 0	
Σ_3	0 0,10 0,20 0,05	

Comme précédemment, on obtient un 3^{ème} système (Σ_3), lui aussi équivalent aux deux premiers systèmes (Σ_1 et Σ_2) puisqu'une RQ permet de passer de l'un à l'autre.

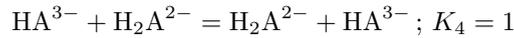
Ce système Σ_3 n'est toujours pas stable. Une dernière réaction quantitative se produit :

RQ ₃	$HA^{3-} + H_3A^- = 2 H_2A^{2-}$	$K_3 = 10^{4,2} > 10^3$
Σ_3	0,20 0,10 0,05	
Σ_4	0,10 0 0,25	

Le 4^{ème} système ainsi obtenu (Σ_4), lui aussi équivalent aux deux premiers systèmes (Σ_0 et Σ_1) puisqu'une RQ permet de passer de l'un à l'autre.

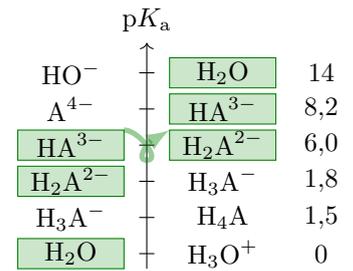


Le système Σ_4 ne contient désormais que des espèces compatibles. La RP est une réaction identité :



Les concentrations n'étant pas modifiées et le système contenant un couple acide/base conjuguée, on peut appliquer la relation de Henderson :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_3} + \log \frac{[\text{HA}^{3-}]}{[\text{H}_2\text{A}^{2-}]} \stackrel{\text{A.N.}}{=} 6,0 + \log \left[\frac{0,10}{0,25} \right] = 5,6$$



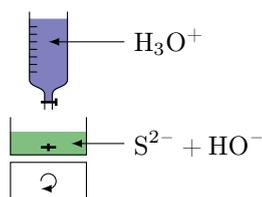
► Validité. On a notamment négligé la réaction d'autoprotolyse de l'ampholyte H_2A^{2-} : $2 \text{H}_2\text{A}^{2-} = \text{HA}^{3-} + \text{H}_3\text{A}^-$. Compte tenu des concentrations des réactifs ($0,25 > 0,10 \gg K_5 = 10^{-4,2}$), la loi d'action de masses approchée donne :

$$K_5 = \frac{x(0,10 + x)}{(0,25 - 2x)^2} \Leftrightarrow x = K_5 \times \frac{(0,25 - 2x)^2}{0,10 + x} < K_5 \times \frac{(0,25)^2}{0,10} \simeq 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette réaction peut donc bien être négligée. Il en est nécessairement de même pour toutes les autres (dont l'autoprotolyse de l'eau).

😊 | Correction de l'exercice n° ?? « Titration des sulfures » :

0. Commençons par un schéma pour représenter la situation :



1. Le bécher contient donc la solution de sulfure de sodium. Sans connaissance scientifique générale, il convient alors de s'interroger : l'anion sulfure est-il une base forte ou une base faible ? Ceci revient à se demander si la base S^{2-} est ou non dissociée (totalement si elle est forte, ou faible mais dans ce cas très diluée). Ainsi :

► si la base est faible et peu dissociée, seul l'anion S^{2-} est initialement présent dans la solution. Les deux réactions successives (deux sauts d'après l'énoncé) sont :

- pour $V_A < V_{E1}$: $S^{2-} + H_3O^+ = HS^- + H_2O$
- pour $V_{E1} < V_A < V_{E2}$: $HS^- + H_3O^+ = H_2S + H_2O$

► si la base est dissociée, des ions HO^- sont présents (seuls si S^{2-} est forte, avec ce dernier sinon). Deux réactions peuvent alors se produire durant la première phase :

- pour $V_A < V_{E1}$: $\begin{cases} HO^- + H_3O^+ = 2 H_2O \\ S^{2-} + H_3O^+ = HS^- + H_2O \end{cases}$
- pour $V_{E1} < V_A < V_{E2}$: $HS^- + H_3O^+ = H_2S + H_2O$

La présence de deux sauts - et uniquement deux sauts - implique que si la base est dissociée, alors le pK_a du couple HS^-/S^{2-} (noté pK_{a2}) doit être proche de 14 (pK_a du couple H_2O/HO^-) pour que les bases HO^- et S^{2-} soient dosées simultanément.

De la première analyse précédente, il apparaît qu'il est plus pertinent d'exploiter le résultat à la 2^{ème} équivalence :

$$\text{à } V_{E2} : n(H_3O^+)_{aj} = n(HS^-)_{V_{E1}} = n(S^{2-})_0 \Leftrightarrow C_A (V_{E2} - V_{E1}) = C_B V_0 \Leftrightarrow C_B = \frac{C_A (V_{E2} - V_{E1})}{V_0} \stackrel{A.N.}{=} 0,1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

2. À $V_A = 15 \text{ mL} = \frac{V_{E1} + V_{E2}}{2}$, on est à la seconde demi-équivalence donc $\text{pH} = pK_{a1} = 7$.

À $V_A = 10 \text{ mL} = V_{E1}$, la solution contient uniquement de l'anion hydrogénosulfure HS^- , ampholyte. Ainsi,

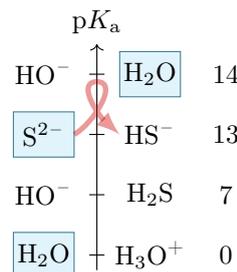
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) \Leftrightarrow pK_{a2} = 2 \text{ pH} - pK_{a1} \stackrel{A.N.}{=} 13$$

Ce dernier résultat valide le fait que la base S^{2-} est une base moyenne : elle va être sans doute significativement dissociée dans l'eau. Nous déterminerons la quantité de base dissociée à la question 3.

3. ► pH initial : commençons comme d'habitude par négliger l'autoprotolyse de l'eau.

La RP est donc :

	S^{2-}	+	H_2O	=	HS^-	+	HO^-
$t = 0$	0,1		exc.		0		0
t	$0,1 - \omega$		exc.		ω		ω



LAM : $K_{b2} = 10^{-1} = \frac{\omega^2}{C_B - \omega}$. On note que $C_B \simeq K_{b2}$ donc :

$$\Leftrightarrow \omega^2 + K_{b2}\omega - C_B K_{b2} = 0 \Rightarrow \omega = 6,18 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

On peut alors conclure : $\text{pH} = 14 + \log \omega = 12,8$.

On vérifie facilement que l'autoprotolyse est bien négligeable.

► à la 2^{ème} équivalence : la solution ne contient plus que du sulfure d'hydrogène H_2S à la concentration C

telle que $C = C_B \times \frac{V_0}{V_0 + V_{E2}} = \frac{C_B}{3} = 3,33 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. En négligeant l'autoprotolyse de l'eau, on déduit que la RP est donc :

	H_2S	+	H_2O	=	HS^-	+	H_3O^+
$t = 0$	$C_A/3$		exc.		0		0
t	$C_A/3 - h$		exc.		h		h

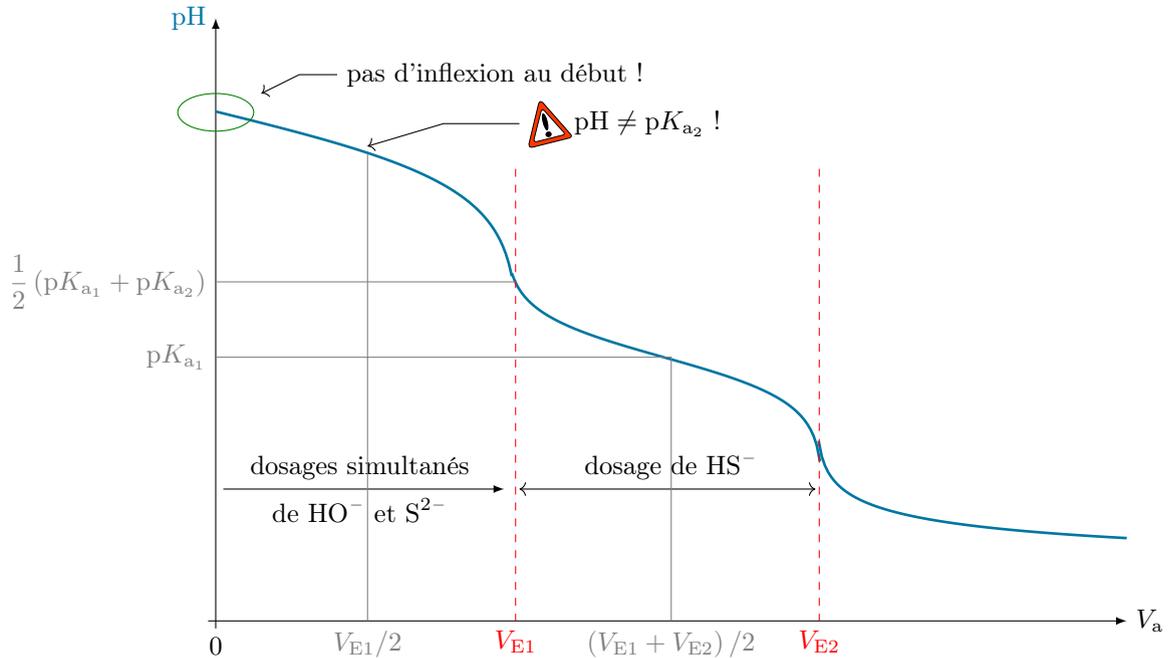
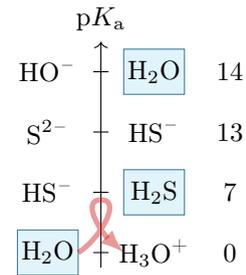
LAM : $K_{a1} = 10^{-7} = \frac{h^2}{\frac{C_B}{3} - h} \simeq \frac{3h^2}{C_B}$ car $\frac{C_B}{3} \gg K_{a1}$ donc :

$\Leftrightarrow h^2 = \sqrt{\frac{C_B K_{a1}}{3}} \Rightarrow h = 5,77 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll \frac{C_B}{3}$, OK!

On peut alors conclure : $\text{pH} = \frac{1}{2} \left[\text{p}K_{a1} + \text{p} \left(\frac{C_A}{3} \right) \right] = 4,2$.

On vérifie facilement que l'autoprotolyse est bien négligeable.

4. On peut alors conclure en traçant l'allure de la courbe :



 Correction de l'exercice n° ?? « Vitamine C » :

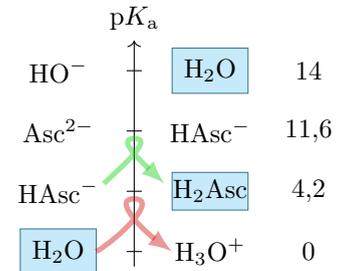
1. Grâce aux données, commençons par déterminer la concentration de l'acide ascorbique :

$$[\text{H}_2\text{Asc}]_0 = C_0 \times \frac{m}{M_{\text{H}_2\text{Asc}} \times V} = 1,42 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

► Hypothèses :

- n° 1 : AE négligeable ;
- n° 2 : la RP est la dissociation du diacide faible dans l'eau (γ en rouge), soit :

	H_2Asc	+	H_2O	=	HAsc^-	+	H_3O^+
EI	C_0		exc.		0		0
EF	$C_0 - h$		exc.		h		h



- n° 3 : la réaction est supposée peu avancée (plausible car $K_{a1} \ll C_0$), donc :

$$K_{a1} = Q_{\text{éq}} = \frac{h^2}{C_0 - h} \simeq \frac{h^2}{C_0} \Rightarrow h = \sqrt{K_{a1} C_0} \Leftrightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}C_0) \stackrel{\text{A.N.}}{=} 3,0$$

► Validité :

- n° 3 : $h = 10^{-3} \ll C_0$, OK ;
- n° 2 : vu que HAsc^- est présent, on a notamment négligé la réaction d'autoprotolyse de l'hydrogéoascorbate (γ en vert), soit $2 \text{HAsc}^- = \text{H}_2\text{Asc} + \text{Asc}^{2-}$ d'avancement x tel que :

$$K^\circ = 10^{-7,4} = \frac{x(C_0 + x)}{(h - 2x)^2} \Leftrightarrow x = K^\circ \times \frac{(h - 2x)^2}{C_0 + x} < K^\circ \times \frac{h^2}{C_0} \simeq 2,8 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll h$$

- n° 1 : *a fortiori*, l'AE est négligeable.

2. Le mélange contient désormais l'acide et sa base conjuguée.

À l'aide de la relation $\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{HAsc}^-]}{[\text{H}_2\text{Asc}]}$, on peut trouver la relation entre les deux masses :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{HAsc}^-]}{[\text{H}_2\text{Asc}]} = \text{p}K_{a1} + \log \left[\frac{n(\text{HAsc}^-)}{n(\text{H}_2\text{Asc})} \right] = \text{p}K_{a1} + \log \left[\frac{m(\text{NaHAsc}) \times M_{\text{H}_2\text{Asc}}}{M_{\text{NaHAsc}} \times m(\text{H}_2\text{Asc})} \right] \\ \Leftrightarrow m(\text{NaHAsc}) &= \frac{M_{\text{NaHAsc}}}{M_{\text{H}_2\text{Asc}}} \times 10^{\text{pH} - \text{p}K_{a1}} \times m(\text{H}_2\text{Asc}) \stackrel{\text{A.N.}}{=} 1,78 \times m(\text{H}_2\text{Asc}) \end{aligned}$$

La somme des deux masses valant $m = 500 \text{ mg}$, on déduit :

$$\begin{cases} m = m(\text{NaHAsc}) + m(\text{H}_2\text{Asc}) \\ m(\text{NaHAsc}) = 1,78 \times m(\text{H}_2\text{Asc}) \end{cases} \Rightarrow m(\text{NaHAsc}) = \frac{1,78}{1 + 1,78} \times m \stackrel{\text{A.N.}}{=} 320 \text{ mg} \text{ et } m(\text{H}_2\text{Asc}) = 180 \text{ mg}$$



Correction de l'exercice n° ?? « Mélange acide/base quelconque » :

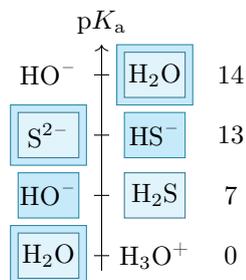
- Calculons les concentrations initiales :

$$[\text{H}_2\text{S}]_0 = \frac{20}{100} \times 0,10 = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; [\text{S}^{2-}]_0 = \frac{80}{100} \times 0,0625 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Il y a des espèces incompatibles : H_2S et S^{2-} . La réaction qui se produit a une constante $K = 10^6 \gg 10^3$: c'est une RQ. Effectuons un bilan de matière :

(mol · L ⁻¹)	H_2S	+	S^{2-}	=	2HS^-
Σ_0	0,02		0,05		0
Σ_1	0		0,03		0,04

Σ_0 (fictif)	Σ_1 (stable)
$[\text{H}_2\text{S}]_0 = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{S}^{2-}]_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{HS}^-]_1 = 0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{S}^{2-}]_1 = 0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



- Calculons le pH. En effet, les espèces en présence (gris foncé) sont alors compatibles. Négligeons l'autoprotolyse de l'eau (**hyp n° 1**).

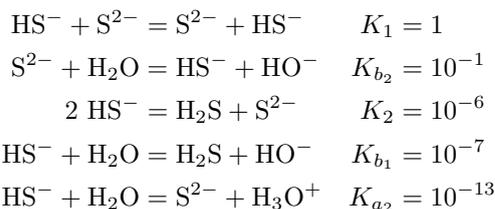
Le système est complexe. Il est le siège de 5 réactions.

Hyp n° 2 : on ne considère que la première réaction.

Les autres sont négligées.

Comme la constante de la réaction vaut $K_1 = 1$, les concentrations ne sont pas modifiées par la RPP. On obtient donc facilement la valeur du pH :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_2} + \log \frac{[\text{S}^{2-}]_1}{[\text{HS}^-]_1} = 13 + \log \frac{0,03}{0,04} = 12,9$$



- Validons les hypothèses : vérifions en particulier que l'avancement de la RPS de constante K_{b_2} est négligeable :

	S^{2-}	+	H_2O	=	HS^-	+	HO^-
EI	0,03		exc.		0,04		0
EF	$0,03 - \omega$		exc.		$0,04 + \omega$		ω

$$\text{LAM} : K_{b_2} = 10^{-1} = \frac{\omega(\omega + 0,04)}{0,03 - \omega}$$

$\Leftrightarrow \omega = 1,89 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\simeq 0,02$), ce qui n'est pas négligeable par rapport à 0,03 : **l'hypothèse n° 2** est donc fautive (attendu car $3 \times 10^{-2} \ll 10^{-1}$).

- Reprenons l'étude en considérant RPP et RPS simultanément.

La RPP ne modifiant pas les concentrations, il suffit donc d'étudier la RPS. Ce que nous avons fait ci-dessus.

Ainsi, $\omega = 1,89 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Leftrightarrow \text{pH} = 14 + \log \omega = 12,3$

- Vérifions cette fois que les autres réactions sont bien négligeables :

— (2) : $2 \text{HS}^- = \text{H}_2\text{S} + \text{S}^{2-}$ avec $K_2 = 10^{-6}$, et notons x l'avancement de cette réaction. En supposant que la réaction avance peu (**hyp n° 3** $x \ll 0,01$), la LAM s'écrit :

$$10^{-6} = \frac{x(1,11 \times 10^{-2})}{(5,89 \times 10^{-2})^2} \Leftrightarrow x = 3,12 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\ll 0,01 \text{ hyp n° 3 OK})$$

On peut donc dire que cette réaction ne modifie pas la concentration de l'ion S^{2-} de manière significative : c'est bien une RN.

— *A fortiori*, les autres réactions (y compris l'autoprotolyse de l'eau **hyp n° 1**) sont négligeables.

- Conclusion : on peut finalement décrire l'état final (Σ_2). On détermine $[\text{H}_2\text{S}]_2$:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{S}]_2 &= \frac{[\text{HS}^-]_2 \cdot h}{K_{a_1}} = \frac{5,89 \times 10^{-2} \times 10^{-12,28}}{10^{-7}} \\ &= 3,12 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Σ_2 (état final)
$[\text{HS}^-]_2 = 5,89 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{S}^{2-}]_2 = 1,11 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{H}_2\text{S}]_2 = 3,12 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ <ph 12,3="" <="" =="" td=""> </ph>