

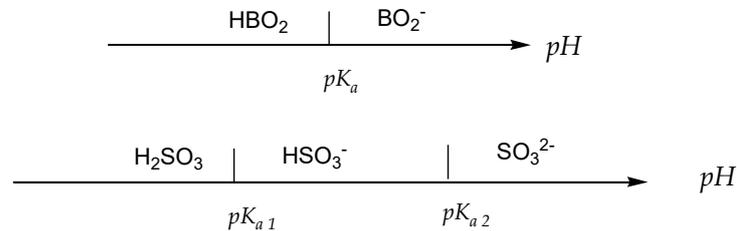
# Corrigé Chapitre 2

## Acides et bases

### Fondamentaux et compréhension

- 1) La **définition du pH** d'une solution est :  $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right)$ .
- 2) Quand on ajoute un acide le pH doit diminuer (un peu ou beaucoup cela dépend). Quand on ajoute une base le pH doit augmenter (un peu ou beaucoup cela dépend)
- 3) Un **acide faible (dans l'eau)** est un acide qui réagit **partiellement** avec l'eau ; usuellement son  $\text{p}K_a$  est compris entre 0 et 14. *Exemples : acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ ...*  
Un **acide fort** réagit presque totalement (=quantitativement) avec l'eau lors de sa mise en solution. On considère qu'un acide est fort si son  $\text{p}K_a$  est inférieur à 0. *Exemples : chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$  (acide chlorhydrique = solution aqueuse de chlorure d'hydrogène), acide nitrique  $\text{HNO}_3$ ...*  
Une **espèce amphotère** peut en solution aqueuse se comporter comme un acide ou comme une base en fonction du partenaire qu'on lui oppose (*ex : l'eau, l'ion  $\text{HCO}_3^-$ ...*).
- 4) Système homogène (*liquide ou gazeux ou solide*) contenant plusieurs substances, la quantité de matière de l'une d'entre elles (appelée **solvant**) étant nettement plus élevée. Les autres espèces sont appelés des **solutés**.
- 5) Lors de la dissolution de ce solide **ionique**, il y a libération d'ions iodure et potassium en solution selon la réaction d'équation :  $\text{KI}_{(s)} = \text{K}_{(aq)}^+ + \text{I}_{(aq)}^-$ . La solution contient donc ces deux ions avec des concentrations égales à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- 6) A l'aide d'une pipette jaugée, on prélève 50,0 mL de la solution précédente. On verse dans une fiole jaugée de 200 mL. On complète, en agitant régulièrement, jusqu'au trait de jauge, avec de l'eau distillée.
- 7) On fractionne ainsi le solide en petits morceaux : lors de la dissolution, **la surface de contact solvant/solide** sera donc bien plus importante ce qui va **accélérer** la transformation (*à l'échelle moléculaire, la dissolution est une dispersion progressive des entités en surface du solide*) : **c'est donc purement un aspect cinétique ; le solide ne devient pas plus soluble car il est en petits morceaux.**
- 8) **Culture générale** : **à chaque fois, le solvant (constituant très largement majoritaire) est l'eau**. Dans l'eau salée, il y a des ions sodium  $\text{Na}^+$  et chlorure  $\text{Cl}^-$  ; dans l'acide chlorhydrique des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  (notés aussi  $\text{H}^+$ ) et chlorure  $\text{Cl}^-$  ; dans la soude des ions sodium  $\text{Na}^+$  et hydroxyde  $\text{HO}^-$  et dans l'ammoniaque des molécules d'ammoniac  $\text{NH}_3$  (note : *comme l'ammoniac est une base, une partie des molécules d'ammoniac a sans doute réagi avec des molécules d'eau pour donner des ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  et hydroxyde  $\text{HO}^-$* ).

- 9) L'eau minérale contient des molécules d'eau...et des ions ! Si l'on évapore totalement l'eau, il reste les ions, regroupés sous forme de solides ioniques...ces solides constituent le « résidu (à) sec ».
- 10) Voir ci-après le diagramme.
- 11) Voir ci-après le diagramme.



- 12) La concentration d'un solide dans une solution aqueuse **ne peut pas s'exprimer car cette notion de « concentration d'un solide » n'a pas de sens** (le solide n'est pas **dans** la solution, il constitue une phase à part)
- 13) Une telle réaction impliquant solutés et/ou solvant ne peut pas être totale (*au cours d'une transformation **seuls** des solides ou des liquides purs peuvent éventuellement totalement disparaître*) mais elle peut être **quantitative (presque** totale).
- 14) Solution dont le pH varie très peu par addition « modérée » d'un acide, d'une base ou d'eau.
- 15) C'est du **dioxyde de carbone CO<sub>2(g)</sub>** qui s'échappe progressivement de la solution selon les deux réactions successives d'équation :  $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) = \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$  (réaction acide-base avec l'acide citrique noté HA). Or  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est la forme dissoute du dioxyde de carbone, on a donc ensuite :  $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$  (voir chapitre 2 sur les notations possibles pour le dioxyde de carbone dissous). **Notez bien que ces deux réactions ne sont pas totales (gaz ou solutés impliqués).**
- 16) D'après **la relation d'Henderson-Hasselbalch** (résultat de cours, notez les indices de chaque concentration) :  **$\text{pH}_{\text{EF}} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{PO}_4^{3-}]_0}{[\text{HPO}_4^{2-}]_0}\right) = 12,0$**

### Exercice 1

1	$\text{PO}_4^{3-}$ <b>base</b>	+	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ <b>acide</b>	=	$\text{HPO}_4^{2-}$ <b>acide</b>	+	$\text{HC}_2\text{O}_4^-$ <b>base</b>	réaction acide-base $Q_r = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4][\text{PO}_4^{3-}]}$
2	$\text{HCOOH}$ <b>acide</b>	+	$\text{S}^{2-}$ <b>base</b>	=	$\text{HCOO}^-$ <b>base</b>	+	$\text{HS}^-$ <b>acide</b>	réaction acide-base $Q_r = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{HS}^-]}{[\text{HCOOH}][\text{S}^{2-}]}$
3			$\text{PbS}_{(\text{s})}$ <b>précipité</b>	=	$\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$	+	$\text{S}^{2-}_{(\text{aq})}$	Dissolution d'un solide dans l'eau $Q_r = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}]}{C^{\circ 2}}$
4	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}_{(\text{aq})}$	+	$3 \text{ en}_{(\text{aq})}$	=	$[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}_{(\text{aq})}$	+	$3 \text{ NH}_3_{(\text{aq})}$	Pas une réaction a/b $Q_r = \frac{[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+} [\text{NH}_3]^6}{[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} [\text{en}]^3 C^{\circ 3}}$
5	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ <b>acide</b>	+	$\text{NH}_3_{(\text{aq})}$ <b>base</b>	=	$\text{H}_2\text{O}$ <b>base</b>	+	$\text{NH}_4^+$ <b>acide</b>	réaction acide-base $Q_r = \frac{[\text{NH}_4^+] C^{\circ}}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}$

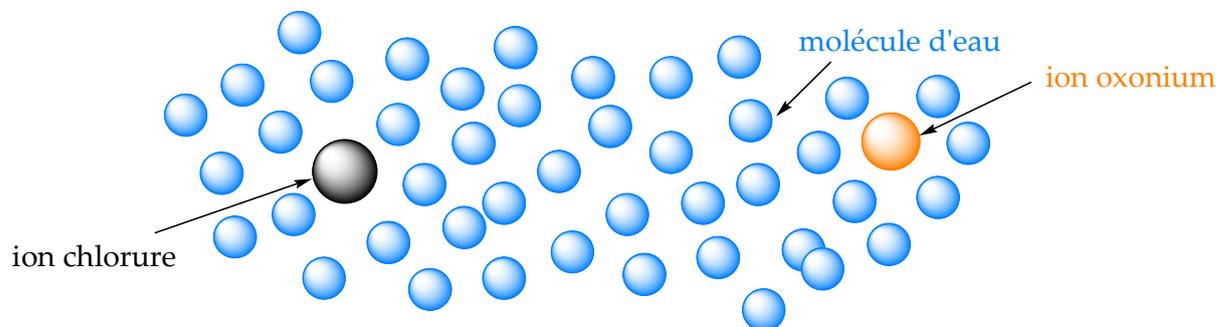
6	$\text{Mg}^{2+}_{(\text{aq})}$	+	$2 \text{HO}^{-}_{(\text{aq})}$	=	$\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	réaction de précipitation
					précipité	$Q_r = \frac{c^{\circ 3}}{[\text{Mg}^{2+}][\text{HO}^{-}]^2}$
7	$\text{Cu}^{2+}$	+	$2 \text{Na}(\text{s})$	=	$\text{Cu}(\text{s})$	+ $2 \text{Na}^{+}$
						réaction d'oxydoréduction (nous les réviserons plus tard)

## Exercice 2

### Solution d'acide chlorhydrique

Relisez bien l'annexe 7 sur les définitions d'acide fort, faible, indifférent.

- 1) L'équation de la réaction de dissolution s'écrit (elle décrit la dispersion des molécules dans l'eau solvant) :  $\text{HCl}_{(\text{g})} = \text{HCl}_{(\text{aq})}$ .
- 2) Si la solution est très concentrée il peut donc y avoir évaporation d'un peu de chlorure d'hydrogène. Il est donc préférable d'ouvrir la bouteille sous une hotte aspirante.
- 3) L'acide chlorhydrique concentré ne peut donc pas être utilisé comme solution étalon (= solution dont on est sûr de la concentration) pour effectuer un titrage car il va en « vieillissant » changer de concentration (elle va en diminuant à chaque ouverture de bouteille).
- 4) Le calcul de dilution nous conduit à la concentration :  $C' = \frac{12 \times 20}{500} = 0,48 \text{ mol. L}^{-1}$ .
- 5) Le chlorure d'hydrogène présent en solution réagit presque totalement avec l'eau selon la réaction d'équation :  $\text{HCl}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^{-}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(\text{aq})}$  (en bleu les solutés présents en quantité non négligeable dans l'eau).
- 6) Les solutés sont des ions : chaque ion s'entoure de molécules d'eau. On peut proposer le schéma légendé (il faut que ce schéma montre bien que le solvant est en très large excès)



- 7) Les espèces présentes dans cette bouteille d'acide fort sont  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  et  $\text{NO}_3^{-}$  leur concentration est la même :  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$
- 8) Le pH de cette solution vaut donc :  $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^{+}]}{c^{\circ}}\right) = 1,7$ .

### Exercice 3 Préparation de diverses solutions

- 1) On dissout dans de l'eau distillée 238 mg de KBr ( $M = 119 \text{ g. mol}^{-1}$ ) et on complète jusqu'au trait de jauge. Donc dans les 100 mL la quantité de matière de KBr vaut  $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$  et la concentration de la solution vaut  $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ . C'est la valeur de la concentration de chaque ion en solution car l'équation de la réaction de dissolution s'écrit :  $\text{KBr}_{(\text{s})} = \text{K}^{+}_{(\text{aq})} + \text{Br}^{-}_{(\text{aq})}$ .

- 2) Sur la bouteille il est écrit «  $\text{CaCl}_2$   $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ». Or l'équation de la réaction de la dissolution est :  $\text{CaCl}_{2(s)} = \text{Ca}_{(aq)}^{2+} + 2 \text{Cl}_{(aq)}^-$ . Donc on a les concentrations des solutés dans cette solution :  $[\text{Ca}_{(aq)}^{2+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{Cl}_{(aq)}^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Pour préparer 500 mL de cette solution il faut dissoudre dans une fiole jaugée de 500 mL introduire  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  de  $\text{CaCl}_2$  (soit 278 mg de ce solide en poudre ; on rince la capsule de pesée). On ajoute ensuite de l'eau distillée (environ un tiers du volume) et on agite énergiquement. La dissolution terminée, on complète jusqu'au trait de jauge.

- 3) On trouve avec la masse molaire et l'équation de la réaction de dissolution que dans la solution saturée :  $[\text{Ag}_{(aq)}^+] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{Cl}_{(aq)}^-] = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

On souhaite dissoudre 2,0 mg de chlorure d'argent dans une fiole de 1,0 L avec de l'eau distillée. Si l'on néglige la variation de volume lors de la dissolution, comme on ne peut pas dépasser une concentration de  $1,43 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  cela signifie que l'on va obtenir une solution saturée et qu'il restera 0,57 mg de solide non dissous.

- 4) Dans la solution saturée, comme tous les composés sont présents le système est à l'équilibre et on peut appliquer la relation de Guldberg-Waage (**valable même si la solution est tout juste saturée = même s'il n'y a pas de solide**). La constante ( $K_s$ ) est associée à l'équation de la réaction de dissolution :  $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$  donc on a :

$$K_s = \frac{[\text{Ag}_{(aq)}^+][\text{Cl}_{(aq)}^-]}{(C^\circ)^2} = 1,0 \cdot 10^{-10}$$

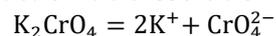
- 5) On étudie les deux solutions ci-après préparées par dissolution dans l'eau de 194,2 g de dichromate de potassium  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  dans des fioles jaugées de 1,00 L.



- a) A gauche, l'expérimentateur s'est trompé et a dissout le solide dans une fiole contenant déjà 1,00 L d'eau (la dissolution s'accompagne souvent d'une augmentation du volume).

- b) La quantité de solide dissous est la même dans les deux mais le volume de la solution de gauche est plus important : **la solution de gauche est moins concentrée.**

- c) Dans la solution de droite, on a les concentrations  $[\text{K}^+] = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  compte tenu de la masse molaire de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  et de l'équation de la réaction de dissolution en solution :



- d) On peut proposer les équations des réactions (on ajuste les nombre d'atomes les uns après les autres) :



- e) On applique la conservation de la matière à l'élément chrome :  $[\text{Cr}]_{\text{tot}} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Or le chrome est présent sous trois formes  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (attention ce dernier ion contient deux Cr).

Pour bien comprendre, **détaillons** le raisonnement sur le **nombre d'atomes de chrome** et sa conservation :

$$\text{nombre}(\text{Cr})_{\text{total}} = \text{nombre}(\text{Cr})_{\text{sous forme } \text{CrO}_4^{2-}} + \text{nombre}(\text{Cr})_{\text{sous forme } \text{HCrO}_4^-} + \text{nombre}(\text{Cr})_{\text{sous forme } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$$

Soit : 1 ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  contient 2 atomes de chrome donc :

$$\text{nombre}(\text{Cr})_{\text{sous forme } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 2 \times \text{nombre}(\text{d'ions } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

$$n(\text{Cr})_{\text{total}} = \text{nombre}(\text{d'ions } \text{CrO}_4^{2-}) + \text{nombre}(\text{d'ions } \text{HCrO}_4^-) + 2 \times \text{nombre}(\text{d'ions } \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$$

Et donc si on passe en quantité de matières puis en concentrations :

Donc on a l'égalité :

$$C_{\text{tot}} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

## Exercice 4

### Solution commerciale d'acide sulfurique

- 1) La masse d'un litre de solution est égale à  $m_{\text{sol}} = d \cdot m_{\text{eau}}$  or  $m_{\text{eau}} = m_{\text{eau}} \cdot V$  avec  $V=1\text{L}$

Donc :

$$m_{\text{acide}} = P \cdot m_{\text{solution}}/100 = P \cdot d \cdot m_{\text{eau}}/100$$

A.N. :  $m_{\text{acide}} = 95 \times 1,83 \times \frac{1000}{100} = 1,7 \times 10^3 \text{g}$

- 2)  $C_{\text{acide}} = n(\text{H}_2\text{SO}_4)/V_{\text{sol}} = m_{\text{acide}}/(M(\text{H}_2\text{SO}_4) \times V_{\text{sol}})$  avec  $V_{\text{sol}} = 1 \text{L}$

A.N. :  $C_{\text{acide}} = 1,7 \times 10^3 / 98 = 17 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- 3) D'où la concentration massique :  $C_{\text{m,acide}} = m_{\text{acide}}/V_{\text{sol}} = 1,7 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

- 4) Lors d'une dilution la quantité de matière d'acide se conserve soit :

$$n = n_1 \text{ soit } CV = C_1 V_1$$

$$V_{\text{acide}} = CV/C_{\text{acide}}$$

A.N. :  $V_{\text{acide}} = 1,00 \times 1,00 / 17 = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{L} = 59 \text{ mL}$

## Exercice 5

### Diagramme de distribution de l'acide phosphorique

- 1) De gauche à droite ce sont les pourcentages des espèces :  $\text{H}_3\text{A}, \text{H}_2\text{A}^-, \text{HA}^{2-}, \text{A}^{3-}$ . Les  $pK_a$  des différents couples se lisent **sur l'axe des abscisses**, à l'intersection des courbes de chaque forme du couple :  $pK_{a1}(\text{H}_3\text{A}, \text{H}_2\text{A}^-) = 2,1$  ;  $pK_{a2}(\text{H}_2\text{A}^-, \text{HA}^{2-}) = 7,2$  et  $pK_{a3}(\text{HA}^{2-}, \text{A}^{3-}) = 12,1$ . On rappelle que  $K_a = 10^{-pK_a}$ .

- 2) a) %  $\text{H}_3\text{PO}_4 > 90\%$  si  $\text{pH} < 1,2$     b) %  $\text{HPO}_4^{2-} > 90\%$  si  $8,2 < \text{pH} < 11,5$ .

- 3) Le calcul est le suivant :

$$C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{V} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times V} = \frac{0,85 \times m_{\text{solution}}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times V} = \frac{0,85 \times \rho_{\text{solution}}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{0,85 \times d \times \rho_{\text{eau}}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}$$

On obtient :  $C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 14,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (**attention aux unités !**  $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

- 4) On a introduit 10,0 mL de solution commerciale dans 2,0 litres. On a donc si l'on applique la conservation de la matière aux espèces phosphorées (on compare ce que l'on a introduit et ce que contient la solution à l'équilibre) :

$$[\text{H}_3\text{PO}_4]_0 = \frac{n_0}{V_{\text{fiolle}}} = \frac{C_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times V_{\text{comm}}}{V_{\text{fiolle}}} = [\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{eq}} + [\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{eq}} + [\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{eq}} + [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}}$$

Le calcul conduit à :  $[\text{H}_3\text{PO}_4]_0 = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . D'après le diagramme si le  $\text{pH} = 3,0$  alors on a 11% de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et 89 % de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Donc :

$$[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{eq}} = 0,11 \times [\text{H}_3\text{PO}_4]_0 = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{eq}} = 0,89 \times [\text{H}_3\text{PO}_4]_0 = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour trouver les concentrations des solutés minoritaires on utilise des relations de Guldberg-Waage judicieuses (entre les concentrations des espèces à l'équilibre ; on connaît  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ ) :

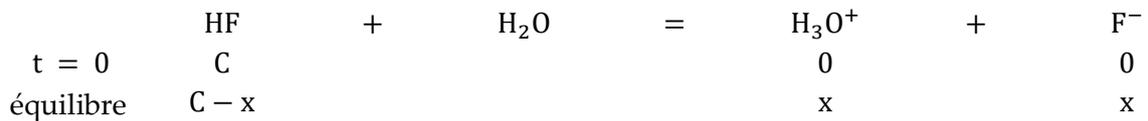
$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]c^0} \text{ donc : } [\text{HPO}_4^{2-}] = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]c^0} \text{ donc : } [\text{PO}_4^{3-}] = 1,7 \cdot 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

## Exercice 6

### Fluor en solution

- 1) Le fluorure d'hydrogène dissous est un acide donc il peut réagir avec l'eau selon une réaction d'équation :  $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$ . Les molécules HF peuvent rester sous forme HF ou perdre un proton. On a donc  $\text{C} = [\text{HF}] + [\text{F}^-]$ :
- 2) Dans la solution à l'équilibre on peut appliquer la relation de Guldberg-Waage après avoir établi un tableau d'avancement :



On a  $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{C}^\circ}\right) = -\log\left(\frac{x}{\text{C}^\circ}\right) = 3,3$  donc  $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,3} \text{ mol.L}^{-1}$  et si on écrit la relation de GW :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]\text{C}^\circ} = \frac{x^2}{[\text{C} - x]\text{C}^\circ} = 5,0 \cdot 10^{-4}$$

- 3) On en déduit  $\text{pK}_a = 3,3$  donc c'est un **acide faible** (réaction partielle avec l'eau « normalement »).
- 4) L'acide nitrique a pour formule :  $\text{HNO}_3$ . Comme c'est un **acide fort**, il réagit presque totalement (quantitativement) avec l'eau donc avec un tableau d'avancement comme celui-ci-dessus on a cette fois  $x \approx \text{C}$  et donc  $\text{pH} = 3,0$ .

## Exercice 7

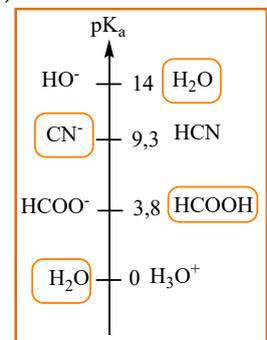
### Mélange d'un acide faible et d'une base faible

Donc les concentrations initiales (juste après dissolution avant toute réaction) sont :

$$[\text{HA}]_0 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{CN}^-]_0 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Na}^+]_0 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

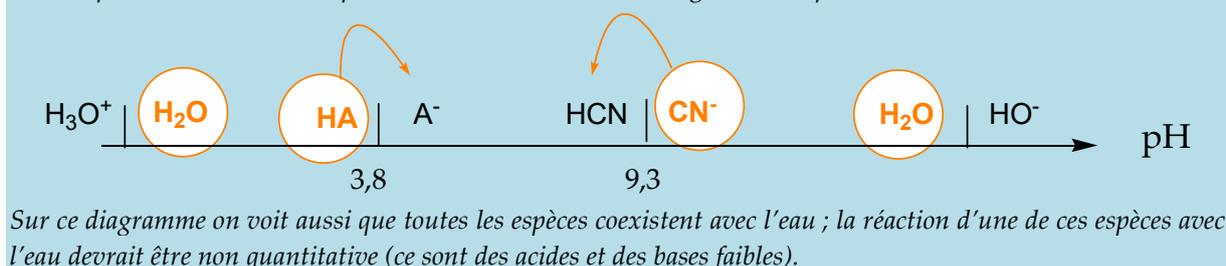
On introduit des acides (eau et HA) et des bases (eau et  $\text{CN}^-$ ) : la réaction prépondérante (RP) est la réaction de constante la plus élevée, entre l'acide le plus fort (HA) et la base la plus forte ( $\text{CN}^-$ ).



L'acide HA et les ions cyanure  $\text{CN}^-$  vont réagir ensemble, voilà notre réaction prépondérante RP1<sup>1</sup> (on trouve  $K = 10^{5,5}$ ) :

	HA	+	CN <sup>-</sup>	=	A <sup>-</sup>	+	HCN
t = 0	$3,0 \cdot 10^{-2}$		$1,8 \cdot 10^{-2}$		0		0

<sup>1</sup> Note : pour trouver la RP on peut aussi raisonner avec un diagramme de prédominance :



Après RP1	$1,2 \cdot 10^{-2}$		0		$1,8 \cdot 10^{-2}$		$1,8 \cdot 10^{-2}$
-----------	---------------------	--	---	--	---------------------	--	---------------------

Cette réaction est quantitative : on la considère comme totale et on cherche la **RP2** dans le nouveau système. On trouve la réaction ci-dessous de constante **K = 1** et qui ne modifie pas la composition du système (on négligera toutes les autres réactions) :

	HA	+	A <sup>-</sup>	=	A <sup>-</sup>	+	HA
t = 0	$1,2 \cdot 10^{-2}$		$1,8 \cdot 10^{-2}$		$1,8 \cdot 10^{-2}$		$1,2 \cdot 10^{-2}$
Après RP2 ~ équilibre	$1,2 \cdot 10^{-2}$		$1,8 \cdot 10^{-2}$		$1,8 \cdot 10^{-2}$		$1,2 \cdot 10^{-2}$

Pour trouver les concentrations manquantes, on applique par exemple la formule à l'EF :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

On ne peut pas utiliser le couple HCN/CN<sup>-</sup> car d'après nos calculs précédents [CN<sup>-</sup>]<sub>EF</sub> = ?? (en vrai [CN<sup>-</sup>]<sub>EF</sub> = ε)

Ainsi (on utilise les concentrations trouvées ci-dessus) :

$$\text{pH} = \text{pK}_a(\text{HA/A}^-) + \log \left( \frac{[\text{A}^-]_{\text{EF}}}{[\text{HA}]_{\text{EF}}} \right) \Rightarrow \text{pH} = 4,0^2$$

*Ultime vérification sur le diagramme de prédominance : cette valeur de 4,0 est cohérente avec ce que l'on a trouvé comme composition.*

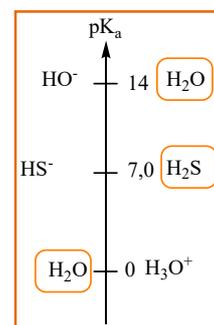
## Exercice 8

### Solution de sulfure d'hydrogène

Dans la solution (système) à t = 0

Acide le plus fort : H<sub>2</sub>S (couple (H<sub>2</sub>S/HS<sup>-</sup>), pK<sub>a</sub> = 7,0

Base la plus forte : H<sub>2</sub>O (couple H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O), pK<sub>a</sub> = 0



**RP1** (tous des solutés, tableau en concentration possible) : Cette réaction a une constante très faible, on va négliger toutes les autres réactions acide-base possible :

	H <sub>2</sub> S	+	H <sub>2</sub> O	=	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	+	HS <sup>-</sup>
t = 0	C				0		0
après RP1 ~ équilibre	C - x				x		x

Dans la solution à l'équilibre on peut appliquer la relation de Guldberg-Waage :

$$K = K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]C^0} = \frac{x^2}{[C - x]C^0} = 10^{-7}$$

On peut supposer :  $x \ll C$  vu la très faible valeur de K.

$$\frac{x^2}{[C] \times C^0} = 10^{-7} \Rightarrow x = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (en effet } x \ll C)$$

$$\text{On a } \text{pH} = -\log \left( \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0} \right) = -\log \left( \frac{x}{C^0} \right) = 4,0$$

<sup>2</sup> Grâce à cette valeur on peut maintenant avec la formule d'Henderson-Hasselbalch déterminer la valeur de [CN<sup>-</sup>]<sub>EF</sub>

*Ultime vérification sur le diagramme de prédominance : cette valeur de 4,0 est cohérente avec ce que l'on a trouvé comme composition. On a bien fait de négliger les autres réactions.*

## Exercice 9

### Solution tampon

1) Question de cours : la réaction d'un acide ou d'une base faible avec l'eau n'est pas quantitative ( $K < 1$ ) mais pas négligeable non plus ( $K > 10^{-14}$ ). Au final la condition est que le  $pK_a$  du couple acide-base vérifie :  $0 < pK_a < 14$ .

2) **Analyse du système initial et de ce qui s'y passe :** dans l'eau (acide et base) on a donc introduit initialement une base  $NH_3$  et un acide  $NH_4^+$ . La réaction **prépondérante** est celle de l'acide  $NH_4^+$  sur la base  $NH_3$  et cette réaction ne modifie pas la composition du système :  $NH_3 + NH_4^+ = NH_4^+ + NH_3$

Les autres réactions possibles (avec l'eau) ont une constante  $K$  faible (*écrivez les équations et calculez leur constante si vous voulez vérifier...*) donc un avancement faible *a priori*...

**En première approximation, « comme toujours », on les néglige = on suppose que la composition n'est que très peu modifiée entre  $t = 0$  et l'EF !**

Donc en première approximation, on a :  $[NH_3]_{\text{éq}} = [NH_3]_0$  et  $[NH_4^+]_{\text{éq}} = [NH_4^+]_0$  ;

*A noter : ces égalités sont une approximation ; elles peuvent suffire et permettre de répondre à la question posée. Si ce n'est pas le cas (par exemple si on aboutit à un résultat invraisemblable ou que l'on est bloqué), il faudra faire un calcul plus précis, par exemple en ne négligeant pas l'avancement des réactions des constante  $K$  faible...mais ceci est une autre histoire...*

Mais comment déterminer dans cette solution les valeurs de  $[H_3O^+]_{\text{éq}}$  et  $[HO^-]_{\text{éq}}$  ?

*Extrait de l'encadré « méthode » : Si jamais il est nécessaire de déterminer les concentrations des espèces minoritaires dans le système dans son état final : on applique des relations de GW judicieuses ou bien ici **on peut directement utiliser la formule d'Henderson-Hasselbalch.***

**On trouve  $pH = 9,0$  pour cette solution** (notez : on est en dessous du  $pK_a$  ce qui est normal car il y a un peu plus d'acide  $NH_4^+$  que de base  $NH_3$ )

3) Guide pour la démonstration :

On veut  $n = 1,00 \cdot 10^{-3}$  mol d'ammoniac  $NH_3$  soit une masse d'ammoniac :  $m_{NH_3} = ?$

Or la solution n'est pas pure, elle ne contient que 29 % en masse d'ammoniac donc, il faut prélever  $m_{\text{solution}} = ?$

Or la solution a une densité égale à 0,89, donc sa masse volumique vaut :  $\rho_{\text{solution}} = ?$

On en déduit que le volume de solution à prélever est de :  $V_{\text{solution}} = ?$

Il faut prélever  **$65,9 \times 10^{-3}$  mL** d'ammoniac.

**La bouteille doit être neuve car à chaque ouverture, un peu d'ammoniac gazeux s'échappe ; en effet dans la bouteille fermée, suite à la réaction d'équation :  $NH_{3(aq)} = NH_{3(g)}$  un peu d'ammoniac gazeux se forme jusqu'à saturer l'atmosphère de la bouteille fermée en ammoniac gazeux ; mais à chaque fois qu'on ouvre la bouteille cette ammoniac gazeux s'échappe (odeur perçue) et donc quand on referme la bouteille, l'atmosphère dans la bouteille n'est plus saturée en ammoniac et la réaction  $NH_{3(aq)} =$**

$NH_{3(g)}$  reprend ! Donc peu à peu la concentration de la solution diminue.

- 4) Le chlorure d'ammonium est un solide. On trouve une masse de **80,2 mg**.
- 5) Il faut le conserver dans un récipient bien fermé, dans un endroit sec. Si le stockage n'est pas effectué dans de bonnes conditions, le solide s'hydrate et donc  $m_{pesée} > m_{NH_4Cl}$  car une partie du solide est constituée de molécules d'eau ! On ne sait plus du tout quelle quantité de  $NH_4Cl$  on introduit même si la pesée est précise !

## Exercice 10

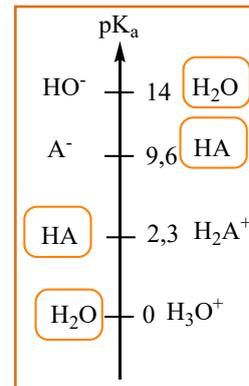
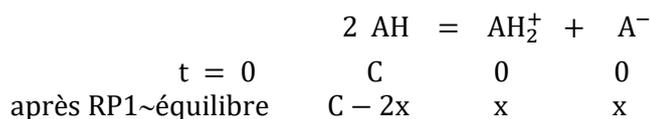
### Solution d'acide aminé

Dans la solution (système) à  $t = 0$

Acide le plus fort : AH (couple AH/A<sup>-</sup>),  $pK_a = 9,6$

Base la plus forte : AH (couple AH<sub>2</sub><sup>+</sup>/AH),  $pK_a = 2,3$

RP1 (tous des solutés, tableau en concentration possible) :



$$K = 10^{-7,3}$$

$$Q_{r0} = 0 < K \text{ sens direct}$$

$K = 10^{-7,3}$  est très faible ( $< 10^{-3}$ ), on peut donc supposer l'avancement  $x$  très faible (soit en pratique  $C - 2x \approx C$ ) et Guldberg-Waage s'écrit (pour éviter la résolution à la calculatrice) :

$$\frac{x^2}{(C - 2x)^2} = K \Rightarrow \frac{x^2}{C^2} = K \Rightarrow x = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$$

En supposant  $2x \ll C$  ; la valeur obtenue valide l'hypothèse

Comment trouver le pH alors que la concentration des ions oxonium n'apparaît pas dans les calculs ?

On peut utiliser la formule d'Henderson-Hasselbalch (acide et base du même couple avec leur  $pK_a$ ) (et qui rappelons-le est obtenue à partir de Guldberg-Waage en réalité) :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{\text{base}}{\text{acide}}\right)$$

Ici on trouve, quel que soit le couple choisi (faites les calculs, vérifiez), que **pH = 5,95**. A ce pH, AH est bien l'espèce prédominante (cf. diagramme de prédominance). Nos approximations sont valides.