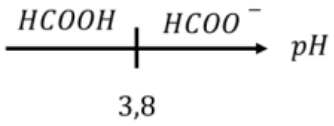
Exercice 7.1. Dissociation d'un acide faible ★

1. Le diagramme de prédominance est représenté figure ci-dessous :



Pour pH > pK_A, $[CH_3COO^-] > [CH_3COOH]$;
Pour pH < pK_A, $[CH_3COO^-] < [CH_3COOH]$

2. La réaction qui a lieu en solution est la dissociation de l'acide (réaction prépondérante : EC) :

	$AH_{(aq)}$	+	$H_2O_{(\ell)}$	=	$A^-_{(aq)}$	$+H_3O^+_{(aq)}$
EI	c_0		solvant		0	0
EF	$c_0 - h$		solvant		h	h

La constante d'équilibre s'écrit :

$$K_A = \frac{h^2}{(c_0 - h)\,c^\circ} = \frac{\alpha^2 c_0^2}{c_0(1-\alpha)\cdot c^\circ}$$

en définissant le taux de dissociation de l'acide par $\alpha = \frac{h}{c_0}$.
Comme $K_A = 10^{-3,8}$ l'équilibre est a priori en faveur des réactifs et on peut légitimement supposer que $1-\alpha \approx 1$.
Il vient alors :

$$\boxed{\alpha = \sqrt{\frac{K_A c^\circ}{c_0}}}$$

Application numérique : $\boxed{\alpha = 4.10^{-2}}$. Le résultat obtenu légitime l'approximation réalisée.

3. Un pH-mètre mesure : $\boxed{pH = -\log\left(\frac{h}{c^\circ}\right) = -\log\left(\frac{c_0}{c^\circ}\right) = 2,4}$

Exercice 7.2. Etat d'équilibre d'une base faible ★

La réaction qui a lieu en solution est la manifestation de la basicité de l'ion phosphate sur l'eau (réaction prépondérante : EC) :

	$PO^{3-}_{4(aq)}$ +	$H_2O_{(\ell)}$ =	$HPO^{2-}_{4(aq)}$	$+HO^-_{(aq)}$
EI	c_0	solvant	0	0
EF	$c_0 - \omega$	solvant	ω	ω

La constante d'équilibre K_B associée à cette réaction est calculée à partir des constantes d'équilibre K_A et K_e :

$$K_B = \frac{[HPO_4^{2-}] \times [HO^-]}{[PO_4^{3-}]\,c^\circ} = \frac{[HPO_4^{2-}]\,c^\circ}{[PO_4^{3-}] \times [H_3O^+]} \times \frac{[H_3O^+] \times [HO^-]}{c^{\circ 2}} = \frac{K_e}{K_A} = 10^{-1,7}$$

Nous écrivons à l'équilibre chimique : $K_B = \frac{\omega^2}{(c_0-\omega)c^\circ}$ qui est une équation du second degré permettant le calcul de ω et par conséquent la détermination de l'état d'équilibre de la solution :

$$\omega^2 + \omega c^\circ K_B - K_B \cdot c^\circ c_0 = 0$$

Notons que la valeur $10^{-1,7}$ n'est pas a priori suffisamment faible pour réaliser d'approximation simplificatrice $c_0 - \omega \approx c_0$. Il vient :

$$\boxed{\omega = \frac{1}{2}\left(\sqrt{C^\circ K_B^2 + 4K_B c^\circ \cdot c_0} - K_B c^\circ\right)}$$

Application numérique :

$$\boxed{\omega = [HO^-] = [HPO_4^{2-}] = 3,6 \cdot 10^{-2}\ \text{mol.L}^{-1} \text{ et } [PO_4^{3-}] = 6,4 \cdot 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Exercice 7.3. Réaction acide faible – base faible ★

1 La réaction s'écrit

$$CH_3COOH + NH_3 = CH_3COO^- + NH_4^+$$

Avec toujours la même astuce sur $[H_3O^+]$,

$$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{-pK_{a_1}+pK_{a_2}} = 10^{4,4}$$

2 Tracer les diagrammes de prédominance. Les espèces introduites sont incompatibles, donc on s'attend à trouver les espèces conjuguées dans l'état final.

- NH_3 est limitant : c'est donc NH_4^+ qui sera majoritaire ;
- CH_3COOH est en excès : on ne peut « pas savoir » qui de CH_3COOH ou CH_3COO^- est prédominant dans l'état final, mais seulement que les deux espèces seront présentes en quantité macroscopique.

3 Comme on verse deux fois la même volume, les concentrations initiales sont divisées par deux. Puisque $K \gg 1$ on suppose la transformation quasi-totale.

	CH_3COOH	+	NH_3	=	CH_3COO^-	+	NH_4^+
état initial	$3c_0$		c_0		0		0
état d'équilibre	$3c_0 - x_{éq} = 2c_0$		$c_0 - x_{éq} = \varepsilon$		$x_{éq} = c_0$		$x_{éq} = c_0$

Pour valider l'hypothèse, on détermine la concentration finale du réactif limitant avec la LAM :

$$K = \frac{c_0^2}{2\varepsilon c_0} \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \frac{c_0}{2K} = 2 \cdot 10^{-7}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll c_0\,.$$

Cohérent avec l'hypothèse initiale.

4 Quel couple utiliser ?

- dans le principe : les deux sont exactement équivalents, par unicité du pH à l'équilibre ;
- en pratique, il est préférable d'utiliser le couple dans lequel les *deux* espèces sont présentes en quantité macroscopiques dans l'état final car les approximations donnent une précision quasiment tout le temps suffisante. Sinon, il faut utiliser le calcul exact et c'est plus compliqué.

Ainsi,

$$\text{pH} = pK_{a_1} + \log\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4,8 + \log\frac{c_0}{2c_0} = 4,5\,.$$

On dispose alors d'un deuxième moyen de valider l'hypothèse de transformation quasi-totale en vérifiant que $\text{pH} < pK_{a_2} - 1$, ce qui confirme que NH_3 est négligeable à l'état final.

Exercice 7.4. 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

$$\boxed{pK_a(H_2SO_3/HSO_3^-) = 1{,}8 \qquad \text{et} \qquad pK_a(HSO_3^-/SO_3^{2-}) = 7{,}2\,.}$$

3 Voir figure 1.

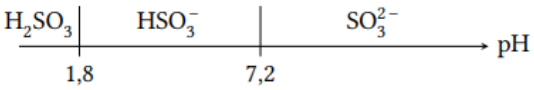


Figure 1 – Diagramme de prédominance de l'acide sulfureux.

4 Compte tenu des courbes de distribution, la concentration en forme la plus basique SO_3^{2-} est négligeable à 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,

$$\boxed{[HSO_3^-] = 0{,}82\,c_t = 1{,}6\cdot10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \qquad \text{et} \qquad [HSO_3^-] = 0{,}18\,c_t = 0{,}4\cdot10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\,.}$$

Exercice 7.5. Mise en solution du sulfure d'ammonium ★

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

$$\frac{[NH_3]_{éq}\,[HS^-]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq}\,[S^{2-}]_{éq}} = K \qquad \text{d'où} \qquad [S^{2-}]_{éq} = \frac{[NH_3]_{éq}\,[HS^-]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq}\,K} = \frac{c}{K}$$

et ainsi

$$\boxed{[S^{2-}]_{éq} = 1{,}6\cdot10^{-6}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\,.}$$

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 NH_4^+/NH_3 car les deux espèces sont présentes en quantité macroscopique. Comme $[NH_4^+]_{éq} = [NH_3]_{éq}$ alors

$$\text{pH} = pK_{a1} + \log 1 \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{\text{pH} = 9{,}2\,.}$$

ce qui permet d'identifier

$$\boxed{K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{pK_{a2}-pK_{a1}} = 10^{3{,}8}\,.}$$

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 ($c = n/V = 1{,}0\cdot10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) car toutes les espèces sont en solution.

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

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

$$\boxed{[NH_4^+]_{éq} = [NH_3]_{éq} = [HS^-]_{éq} = c = 1{,}0\cdot10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\,.}$$

Exercice 7.6. 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

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

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 $pH > pK_{a_1} + 1$, on en déduit que $[H_2T]$ est négligeable. En revanche, il est trop proche de la frontière avec T^{2-} pour faire la même hypothèse. Ainsi,

$$C = [H_2T] + [HT^-] + [T^{2-}] \simeq [HT^-] + [T^{2-}].$$

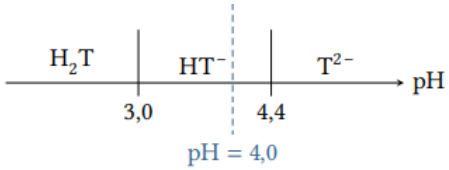


Figure 2 – Diagramme de prédominance de l'acide tartrique.

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

$$K_{a2} = \frac{[T^{2-}]\,[H_3O^+]}{[HT^-]} \quad \text{d'où} \quad K_{a2}\,(C - [T^{2-}]) = [T^{2-}]\,[H_3O^+] \quad \text{soit} \quad [T^{2-}] = \frac{C}{1 + \dfrac{[H_3O^+]}{K_{a2}}}$$

et ainsi

$$\boxed{[T^{2-}] = \frac{C}{1 + 10^{-\text{pH}+\text{p}K_{a_2}}} = 0{,}14\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}.}$$

On en déduit directement

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

Enfin, la concentration résiduelle en $[H_2T]$ se détermine à partir de la loi d'action des masses appliquée à l'équilibre entre H_2T et HT^-,

$$K_{a1} = \frac{[HT^-]\,[H_3O^+]}{[H_2T]} \quad \text{donc} \quad \boxed{[H_2T] = \frac{[HT^-]\,[H_3O^+]}{K_{a1}} = 3{,}6\cdot10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}.}$$