

Devoir surveillé n°4

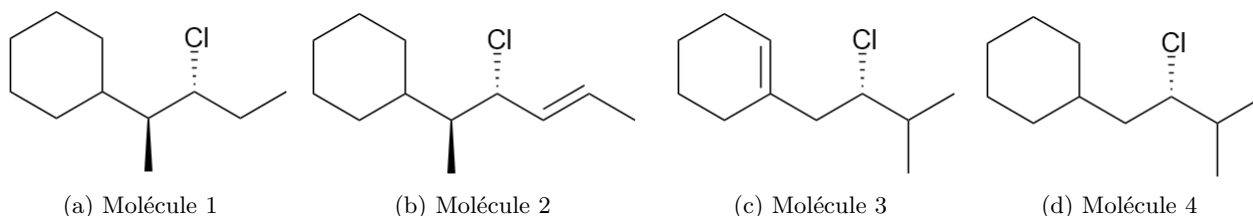
Durée : 3h. Aucun document autorisé. Calculatrice autorisée. Téléphone portable interdit.

Données pour l'ensemble du DS :

- Unité de masse atomique : $1 \text{ u} = 1,660538921 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- Nombre d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- Charge élémentaire : $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Vitesse de la lumière : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
- $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

I Etude d'élimination et de substitution

On considère les molécules ci-dessous, numérotées de 1 à 4.



I.1 Déterminer les stéréodescripteurs de la molécule 2.

La double liaison C=C est (E). En utilisant la numérotation de la nomenclature officielle, on peut préciser l'ordre de priorité selon les règles CIP pour les substituants du carbone 4 : Cl > C₄ > C₂ > H. La configuration absolue du carbone 3 est donc (R). De même, on détermine que le carbone 5 est (S).

I.2 Nommer la molécule 2.

Il s'agit du (E,3R,5S)-5-cyclohexyl-3-chlorohex-2-ène.

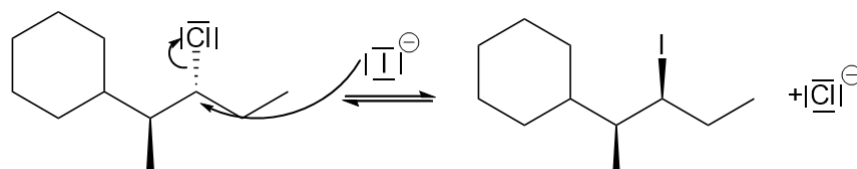
I.3 On considère l'action de l'iodure de sodium NaI sur la molécule 1 dans l'acétone.

- a) Justifier que le(s) produit(s) majoritaire(s) soit (soient) issu(s) d'une substitution.

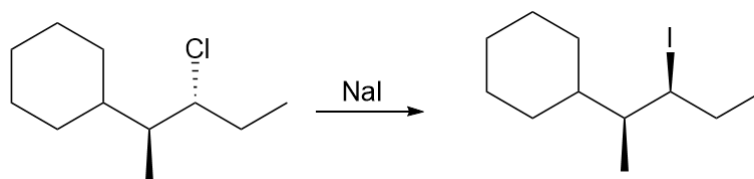
Les ions iodures sont très nucléophiles mais de mauvaises bases. La substitution est donc favorisée.

- b) Dessiner la structure du (des) produit(s) majoritaire(s), dessiner le mécanisme de formation et la sélectivité de la réaction.

Le dérivé halogéné étudié est secondaire sans stabilisation du carbocation. Le nucléophile utilisé est très bon et le solvant est aprotique, c'est donc la S_N2 qui est favorisée. On a donc :



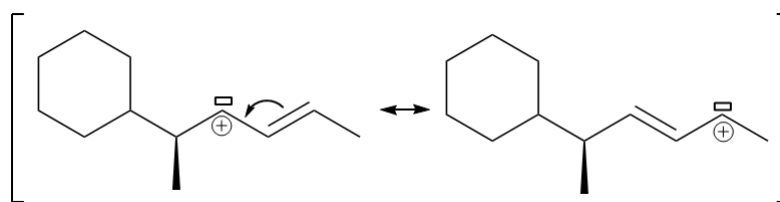
On obtient un seul produit car la réaction est stéréosélective. ans le cas présent, on obtient un diastéréoisomère plutôt qu'un autre et donc la réaction est diastéréosélective.



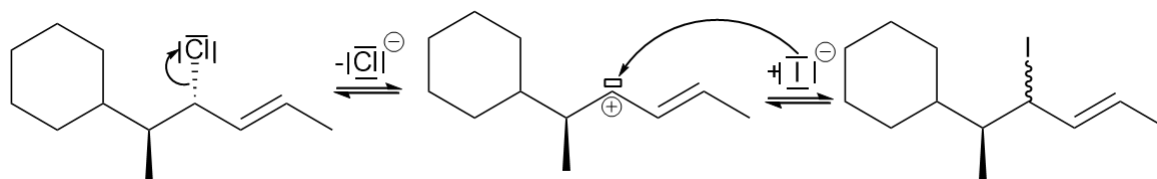
I.4 On considère l'action du iodure de sodium NaI sur la molécule 2 dans l'acétone.

- a) Dessiner la structure du (des) produit(s) majoritaire(s), préciser et dessiner le mécanisme mis en place.

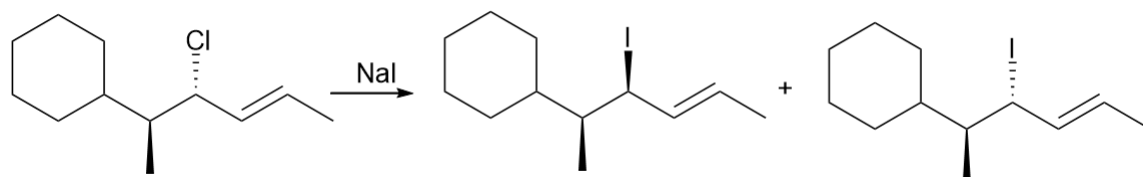
Le carbocation envisagé est secondaire et stabilisé par mésomérie selon :



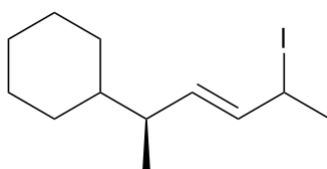
C'est donc une S_N1 qui sera favorisée selon le mécanisme :



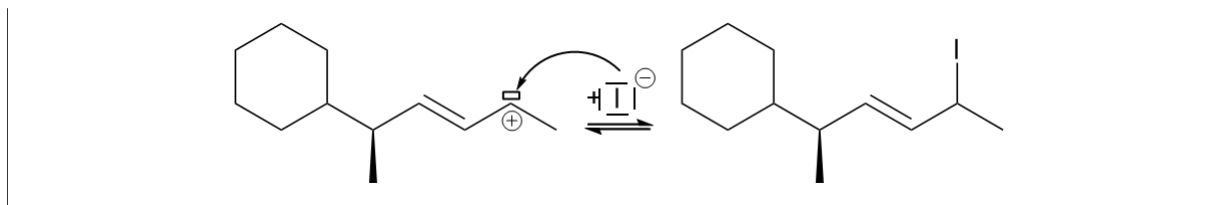
On a donc en bilan :



- b) Justifier la formation du sous produit minoritaire ci-dessous :



Ce sous produit est issu de l'addition de l'iodure sur la 2e forme mésomère dessinée précédemment :



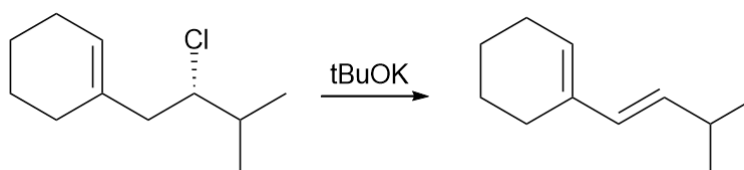
I.5 On considère l'action du tertibutanolate de potassium tBuOK sur la molécule 3 dans l'acétone.

a) Justifier que le(s) produit(s) majoritaire(s) soit (soient) issu(s) d'une élimination.

Le dérivé halogéné est mis en présence d'une base forte et encombrée. On attend donc une élimination.

b) Dessiner la structure du (des) produit(s) majoritaire(s) et préciser la ou les sélectivité(s) de la réaction.

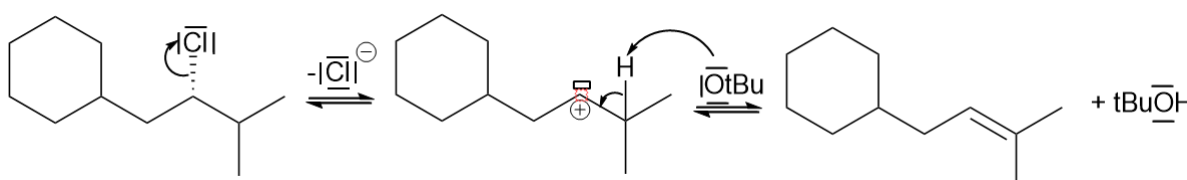
Par application de la règle de Zaitsev, on obtient l'alcène le plus stable, ici conjugué avec la double liaison du cycle :



La réaction est donc régiosélective.

I.6 On considère l'action du tertibutanolate de potassium tBuOK sur la molécule 4 dans l'acétone. Préciser le mécanisme mis en place, donner la structure du (des) produit(s) majoritaire(s) et préciser la(les) sélectivité(s) de la réaction.

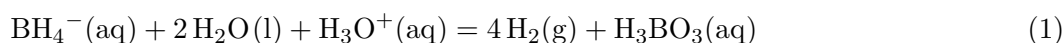
Le carbocation envisageable est non stabilisé et secondaire. On obtient donc plutôt une E₂ selon le mécanisme :



La double liaison obtenue est la plus stable selon la règle de Zaitsev, c'est donc la double liaison la plus substituée. La réaction est régiosélective. Ce mécanisme nécessite une conformation anti-périplanaire. Au vu de la symétrie sur l'alcène, cela ne change rien. La réaction n'est donc pas stéréosélective.

II Etude du tétrahydruroborate de sodium

Le tétrahydruroborate de sodium a pour formule NaBH₄ (M = 37,89 g · mol⁻¹). C'est une espèce très utile en chimie organique qui peut se décomposer dans l'eau selon la réaction :



II.1 Etude cinétique de la réaction

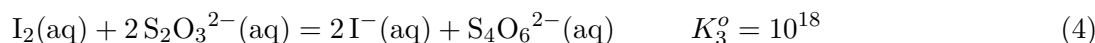
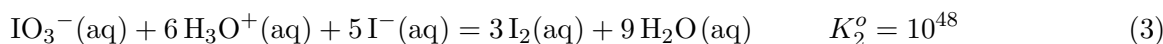
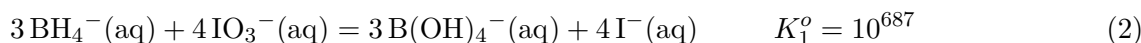
On suppose une loi de vitesse du type :

$$v = k[\text{H}_3\text{O}^+]^\alpha [\text{BH}_4^-]^\beta$$

Afin de déterminer les ordres partiels α et β , on propose de réaliser le protocole suivant : *On dissout rapidement 76,0 mg de tétrahydroborate de sodium dans 100 mL d'une solution tampon. On déclenche le chronomètre et on prélève régulièrement 1 mL de la solution auquel on ajoute 20 mL d'eau distillée froide. Les différents prélèvements sont titrés selon la méthode suivante :*

- Ajouter 8,0 mg d'iodate de potassium KIO_3 ($M = 214 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- Ajouter 35,0 mg d'iodure de potassium KI ($M = 166 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).
- Acidifier avec de l'acide chlorhydrique pour atteindre $pH = 1$.
- Titrer le diiode obtenu avec une solution de thiosulfate de sodium à la concentration $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On précise les réactions suivantes :



II.1 Justifier l'utilité de la solution tampon. En déduire que la loi de vitesse peut se mettre sous la forme :

$$v = k_{obs}[\text{BH}_4^-]^\beta \text{ avec } k_{obs} = k[\text{H}_3\text{O}^+]^\alpha$$

La solution tampon permet de garder le pH constant et donc la concentration en H_3O^+ constante lors de la réaction. On a donc comme demandé :

$$v = k_{obs}[\text{BH}_4^-]^\beta \text{ avec } k_{obs} = k[\text{H}_3\text{O}^+]^\alpha$$

II.2 Déterminer la concentration initiale, notée C_o des ions tétrahydroborates dans cette étude.

On a :

$$C_o = \frac{n_{\text{BH}_4^-}}{V_o} = \frac{m_{\text{NaBH}_4}}{M_{\text{NaBH}_4} V_o} = \frac{76,0}{0,1 \times 37,83} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

II.3 On considère maintenant le titrage du prélèvement de 1 mL du milieu réactionnel à la date t :

- a) Parmi les différentes réactions proposées, identifier la réaction de titrage et proposer une méthode de détection de l'équivalence.

Il est précisé que le diiode était titré par le thiosulfate. La réaction de titrage est donc la réaction (4). On peut détecter la disparition du diiode avec de l'empois d'amidon ou encore effectuer un suivi conductimétrique afin de déterminer la rupture de pente.

- b) Justifier que les ions periodates IO_3^- doivent être ajoutés en excès par rapport aux ions tétrahydroborate. Déterminer alors la masse minimale m_1 d'iodate de potassium à ajouter.

Le diiode titré est issu de la réaction entre l'excès des ions periodates et les ions iodures. Ainsi, si les ions periodates ne sont pas en excès, il n'y aura pas de diiode formé et donc le titrage n'aura pas lieu. Il faut que la quantité d'ions periodates ajoutées soit en excès quelque soit l'avancement de la réaction (1). En particulier, la concentration maximale de tétrahydroborate est C_o . En notant n_T la quantité titrée de tétrahydroborate et $V_p = 1 \text{ mL}$ le volume prélevé, on a :

$$n_{t,max} = C_o V_p$$

Or BH_4^- est limitant tant que :

$$\frac{n_{\text{BH}_4^-}}{3} < \frac{n_{\text{IO}_3^-}}{4}$$

On en déduit :

$$\frac{4}{3} n_{t,max} < n_{\text{IO}_3^-}$$

Et donc :

$$m_{\text{IO}_3^-} > \frac{4}{3} C_o V_p M_{\text{KIO}_3} = 5,70 \text{ mg}$$

- c) Justifier l'intérêt d'ajouter 20 mL d'eau froide après avoir prélevé le mélange réactionnel.

Il s'agit d'une trempe chimique : cela permet de stopper la réaction à la fois avec un effet de dilution mais également de refroidissement.

- d) On considère le prélèvement effectué au temps de demi réaction de la réaction (1).

- i. Déterminer la quantité restante de IO_3^- après la réaction (2).

Dans le milieu réactionnel de la réaction (1), pour $t = t_{1/2}$, on a :

$$[\text{BH}_4^-] = \frac{C_o}{2}$$

On a donc :

$$n_T = \frac{C_o V_p}{2}$$

Ainsi l'avancement de la réaction (2) vaut :

$$\xi_{max,2} = \frac{n_T}{3} = \frac{C_o V_p}{6}$$

On a donc :

$$\begin{aligned} n_{\text{IO}_3^-,f} &= n_{\text{IO}_3^-,o} - 4\xi_{max,2} \\ &= \frac{m_{\text{IO}_3^-}}{M_{\text{IO}_3^-}} - \frac{4C_o V_p}{6} \\ &= \frac{8,0 \cdot 10^{-3}}{214} - \frac{4 \times 2,0 \cdot 10^{-2} \times 1 \cdot 10^{-3}}{6} \\ &= 2,40 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

- ii. En déduire la quantité de diiode formée par la réaction (3).

La quantité initiale d'ion iodure vaut :

$$n_{\text{I}^-,o} = \frac{m_{\text{KI}}}{M_{\text{KI}}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Comme on a $\frac{n_{\text{I}^-,o}}{5} > n_{\text{IO}_3^-,f}$, ce sont les ions IO_3^- qui sont limitants. On a donc :

$$\xi_{max,3} = n_{\text{IO}_3^-,f}$$

Et on a également :

$$n_{\text{I}_2,f} = 3\xi_{max,3} = 3n_{\text{IO}_3^-,f} = 7,20 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

- iii. En déduire le volume équivalent attendu.

A l'équivalence de la réaction 4, on peut écrire :

$$\frac{n_{\text{I}_2,f}}{1} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = \frac{C_T V_E}{2}$$

On a donc :

$$V_E = \frac{2n_{\text{I}_2,f}}{C_T} = 14,4 \text{ mL}$$

II.4 En supposant un ordre 1, déterminer la relation $[\text{BH}_4^-]_t = f(t)$.

Si on suppose un ordre 1 pour β , on peut écrire :

$$v = k_{obs}[\text{BH}_4^-]$$

On sait par ailleurs :

$$v = -\frac{d[\text{BH}_4^-]}{dt}$$

On en déduit donc :

$$\frac{d[\text{BH}_4^-]}{[\text{BH}_4^-]} = -k_{obs}dt$$

On a donc finalement après intégration :

$$\ln\left(\frac{[\text{BH}_4^-]}{[\text{BH}_4^-]_o}\right) = -k_{obs}t$$

II.5 Proposer une méthode d'exploitation des mesures effectuées pour montrer que l'ordre partiel β vaut 1 et pour déterminer la constante apparente de réaction k_{obs} .

Les mesures effectuées permettent de remonter à un tableau de valeur du type $[\text{BH}_4^-]_t = f(t)$. On peut donc calculer les valeurs de $\ln\left(\frac{[\text{BH}_4^-]}{[\text{BH}_4^-]_o}\right)$. Cela permet d'effectuer la régression linéaire $\ln\left(\frac{[\text{BH}_4^-]}{[\text{BH}_4^-]_o}\right) = f(t)$. Si elle est validée, on peut valider l'ordre 1. De plus, k_{obs} sera l'opposé de la pente de la régression.

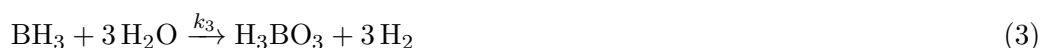
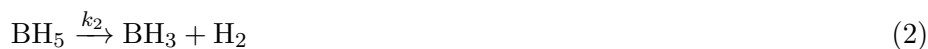
II.2 Etude du mécanisme de l'hydrolyse

Les expériences de la partie précédente ont permis d'établir :

- L'ordre partiel β associé aux ions tétrahydroborate vaut 1.
- Différentes valeurs de $k_{obs} = k[\text{H}_3\text{O}^+]^\alpha$ ont été mesurées et sont indiquées dans le tableau suivant :

pH	7,00	7,74	8,53	9,42	9,88	10,86	11,36	11,84	12,33	12,76	13,32	14,00
$\log(k_{obs})$	-1,00	-1,78	-2,52	-3,44	-3,88	-4,87	-5,35	-5,82	-6,31	-6,70	-7,24	-7,60

Le mécanisme proposé pour expliquer cette réaction est le suivant :



II.6 Déterminer l'ordre partiel associé aux ions H_3O^+ .

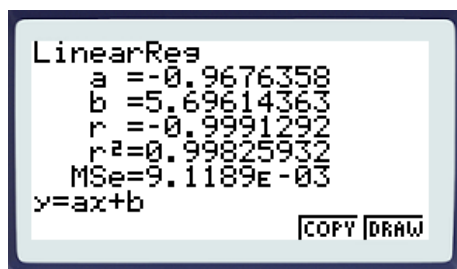
On a par définition :

$$k_{obs} = k[\text{H}_3\text{O}^+]^\alpha$$

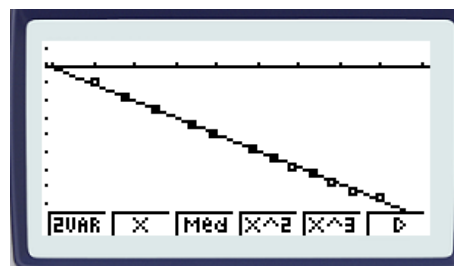
On en déduit donc :

$$\log(k_{obs}) = \log(k) + \alpha \log([\text{H}_3\text{O}^+]) = \log(k) - \alpha pH$$

On trace donc la régression linéaire $\log(k_{obs}) = f(pH)$ et on obtient :



(e) La régression



(f) Le tracé

Au vu du bon accord entre le modèle et les points expérimentaux ainsi qu'au vu de la valeur du coefficient de corrélation, la régression est validée. On en déduit donc :

$$\alpha = 1$$

II.7 Définir et démontrer l'expression du temps de demi-réaction à pH fixé en fonction des grandeurs nécessaires.

On a montré :

$$\ln \left(\frac{[\text{BH}_4^-]}{[\text{BH}_4^-]_0} \right) = -k_{\text{obs}} t$$

Or par définition :

$$[\text{BH}_4^-]_{t_{1/2}} = \frac{[\text{BH}_4^-]_0}{2}$$

On a donc :

$$\ln(2) = k_{\text{obs}} t_{1/2}$$

II.8 Faire l'application numérique pour pH = 7 et pH = 14. En déduire si l'on doit conserver une solution aqueuse de tétrahydroborate en milieu neutre ou en milieu basique.

On peut donc calculer pour pH = 7 avec la valeur du tableau :

$$t_{1/2, \text{pH}=7} = 6,9 \text{ s}$$

Et pour pH = 14 :

$$t_{1/2, \text{pH}=14} = 2,8 \cdot 10^7 \text{ s}$$

Il faut donc conserver les ions BH_4^- dans des solutions basiques pour que la réaction (1) soit lente.

II.9 On précise que les espèces BH_5 et BH_3 sont instables, formées difficilement et très réactives. En déduire deux relations sur les vitesses des étapes du mécanisme.

Au vu des indications de l'énoncé, on peut appliquer l'AEQS à BH_5 et BH_3 et donc :

$$\frac{d[\text{BH}_3]}{dt} \simeq 0 \qquad \frac{d[\text{BH}_5]}{dt} \simeq 0$$

On en déduit alors :

$$v_2 = v_3$$

$$v_2 = v_1 - v_{-1}$$

II.10 Exprimer la vitesse globale de la réaction (1) en fonction de la vitesse de l'étape 2.

La vitesse de la réaction (1) peut être définie par :

$$v = \frac{d[\text{H}_3\text{BO}_3]}{dt} = v_3$$

Et donc avec la question précédente :

$$v = v_2$$

II.11 Déterminer finalement la loi de vitesse attendue.

On a donc avec la loi de Van't Hoff :

$$v = k_2[\text{BH}_5]$$

Et on a :

$$k_2[\text{BH}_5] = k_1[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BH}_4^-] - k_{-1}[\text{BH}_5]$$

Donc :

$$[\text{BH}_5] = \frac{k_1}{k_2 + k_{-1}}[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BH}_4^-]$$

Et finalement :

$$v = \frac{k_1 k_2}{k_2 + k_{-1}}[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BH}_4^-]$$

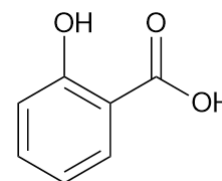
II.12 Conclure quant à la validité du mécanisme proposé au regard des résultats expérimentaux.

Le mécanisme proposé rend compte des ordres partiels observés. Il est donc validé.

III Etude de l'acide salicylique

III.1 Titrage de l'acide salicylique dans un cachet

L'acide salicylique est un acide que l'on peut extraire de certains végétaux comme le saule blanc ou la spirée. Il s'agit d'un précurseur de l'acide acétylsalicylique, un antalgique connu depuis longtemps, et c'est le principe actif de l'aspirine. Ce médicament a donc tiré son nom de la plante dont est extrait l'acide salicylique. Dans le cadre de la synthèse de l'aspirine, un laboratoire de contrôle qualité est chargé d'analyser la pureté de l'acide salicylique avant la synthèse. Le fournisseur garantit l'acide pur à plus de 99,0 %. L'acide salicylique est un diacide dont la structure est donnée ci-contre. On le notera par la suite AH_2 .



Le protocole suivant est appliqué pour titrer l'acide salicylique : *On dissout 13,8 g d'acide salicylique dans 100 mL d'eau distillée. La solution obtenue est notée S_1 . On dilue ensuite S_1 par 10 pour obtenir 50 mL de S_2 . On titre alors 10 mL de la solution diluée par de la soude NaOH à $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le protocole est refait 10 fois et les résultats suivants sont obtenus :*

Test	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V_E (mL)	19,5	19,7	19,3	23,2	19,7	19,8	18,9	19,4	19,6	19,7

Données :

$$M(\text{Acide Salicylique}) = 138,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Acide salicylique} \quad pK_{a1} = 3,0 \quad pK_{a2} = 13,6$$

$$\text{Acide sulfurique} \quad pK_{a1} = -3,0 \quad pK_{a2} = 1,9$$

III.1 Déterminer la concentration attendue de l'acide salicylique dans la solution S_1 .

La quantité de matière d'acide salicylique est :

$$n = \frac{m}{M} = 0,100 \text{ mol}$$

On en déduit la concentration :

$$C_1 = \frac{n}{V} = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

III.2 Proposer un protocole pour la dilution de S_1 en S_2 . Les éléments de verrerie utilisés seront précisés et justifiés.

Il faut diluer par 10. La concentration finale est donc :

$$C_2 = \frac{C}{10} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On sait également :

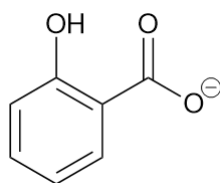
$$V_p = \frac{V_f}{10} = 5 \text{ mL}$$

On réalise le protocole suivant :

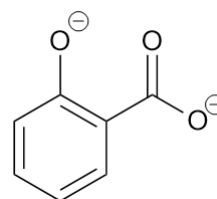
- Prélever 5 mL de la solution S_1 à l'aide d'une pipette jaugée.
- Introduire ces 5 mL dans une fiole jaugée de 50 mL.
- Compléter jusqu'au trait de jauge à l'aide d'eau distiller.
- Agiter.

III.3 Dessiner la structure de AH^- et A^{2-} . Commenter la valeur du pKa le plus élevé de l'acide salicylique, notamment en le comparant à la valeur attendue.

Les structures sont :



(g) AH^-

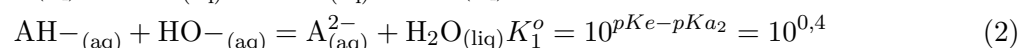
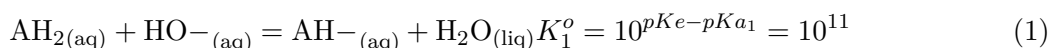


(h) A^{2-}

C'est un groupement hydroxyle qui est déprotonné pour former A^{2-} . Le pKa associé à la fonction phénol dans le couple phénol/phénolate est plutôt 10. Ici la valeur du pKa est plus élevée en raison de la charge négative déjà portée par la molécule.

III.4 Identifier les réactions pouvant avoir lieu lors du titrage. Préciser celle(s) qui se produit (-sent) et celle(s) qui est (sont) adaptée(s) à un titrage.

On peut avoir :



Les deux réactions sont des réactions acido-basiques donc elles sont toutes les deux rapides. Seule la 1ere est quantitative. Elle est donc unique. C'est la réaction de titrage.

III.5 Proposer deux méthodes de suivi de titrage.

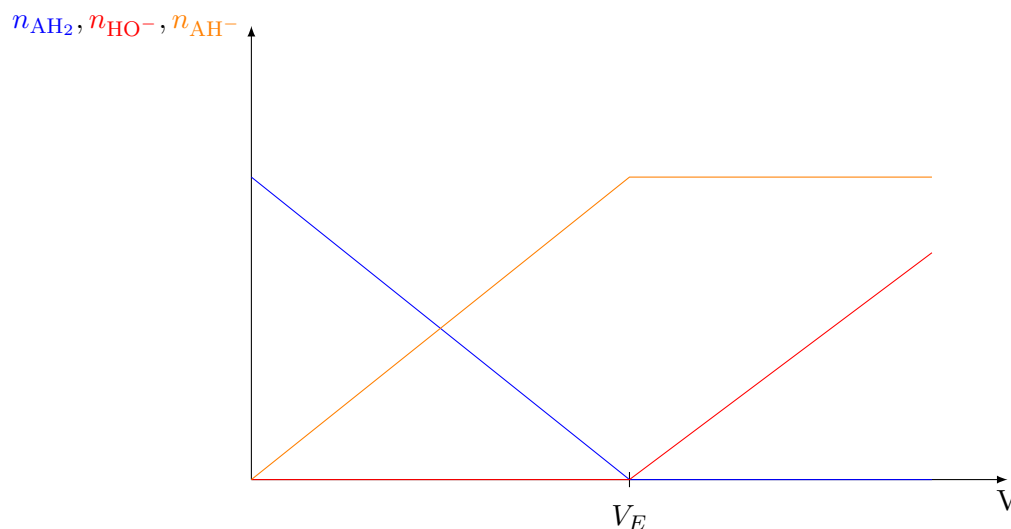
On peut proposer un suivi conductimétrique, pH-métrique ou encore colorimétrique.

III.6 En détaillant votre raisonnement et en justifiant mathématiquement l'allure des courbes, représenter les courbes $n_{\text{AH}_2} = f(V)$, $n_{\text{AH}^-} = f(V)$ et $n_{\text{HO}^-} = f(V)$ où V représente le volume de solution titrante versée.

On peut établir le tableau d'avancement récapitulatif :

	AH ₂	+	HO ⁻	=	AH ⁻	+	H ₂ O
EI (∀V)	$n_{\text{AH}_2}^o$		$C_B V$		0		Solvant
EF (V=0 mL)	$n_{\text{AH}_2}^o$		0		0		Solvant
EF (V < V _E)	$n_{\text{AH}_2}^o - C_B V$		0		$C_B V$		Solvant
EF (V = V _E)	$n_{\text{AH}_2}^o - C_B V_E = 0$		0		$C_B V_E$		Solvant
EF (V > V _E)	0		$C_B (V - V_E)$		$C_B V_E$		Solvant

On peut alors tracer :



III.7 Exprimer le pourcentage massique en acide salicylique dans le cachet en fonction du volume équivalent et des autres grandeurs nécessaires.

A l'équivalence, on peut écrire :

$$n_{\text{AH}_2,t} = n_{\text{HO}}$$

Ainsi :

$$[\text{AH}_2]_2 = \frac{C_B V_E}{V_2}$$

On en déduit donc :

$$n_{\text{AH}_2,tot} = V_1 [\text{AH}_2]_1 = V_1 10 [\text{AH}_2]_2 = \frac{10 V_1 C_B V_E}{V_2}$$

Et enfin :

$$\%_{\text{AH}_2} = \frac{m_{\text{AH}_2}}{m_{\text{cachet}}} = \frac{10 V_1 C_B V_E M_{\text{AH}_2}}{V_2 m_{\text{cachet}}}$$

III.8 Déterminer le pourcentage massique en acide salicylique dans le cachet en précisant l'incertitude associée.

A l'aide de la formule précédente, on peut calculer les différents pourcentages pour chaque test. On en déduit alors la moyenne et l'écart-type sur la série de mesure. On prendra soin de ne pas prendre en compte la valeur évidemment aberrante. On obtient :

$$\bar{\%} = 0,976404 \quad \sigma = 0,140310$$

On en déduit alors l'incertitude type :

$$u_{\%} = \frac{\sigma}{\sqrt{9}} = 4,6770 \cdot 10^{-3}$$

On élargit :

$$u'_\% = 2u_\% = 9,3540 \cdot 10^{-3}$$

On a donc :

$$\% = 97,6 \pm 0,1$$

III.9 Conclure alors sur la pureté du produit livré par le fournisseur au regard du critère indiqué.

La valeur annoncée par le fournisseur n'est pas dans l'intervalle de la mesure. Il y a erreur sur l'étiquette.

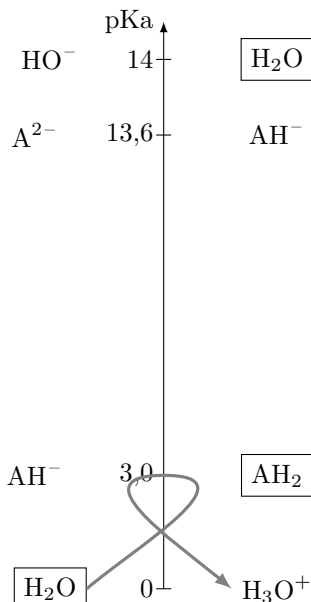
III.2 Utilisation de l'acide salicylique

III.10 On dissout le cachet de 13,8 g d'acide salicylique dans 100 mL d'eau pure. Déterminer le pH et la composition du système à l'état final.

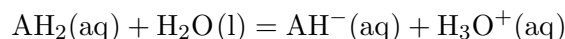
Déterminons la concentration initiale, avant réaction :

$$C_o = \frac{n_{\text{AH}_2}}{V} = \frac{m_{\text{AH}_2}}{VM_{\text{AH}_2}} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut ensuite dresser le diagramme des pKa :



La RP est donc :



Il s'agit de l'équilibre de contrôle. La constante vaut $K^o = 10^{-3,0}$. On résout donc la loi d'action des masses :

$$K^o = \frac{x_f^2}{(C_o - x_f)C^o}$$

On obtient grâce à la résolution à la calculatrice :

$$x_f = 9,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc à l'état final :

Espèce	AH ₂	AH ⁻	H ₃ O ⁺
C (mmol · L ⁻¹)	90,5	9,5	9,5

On peut calculer le pH selon l'une ou l'autre des formules :

$$pH = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = 2,0$$

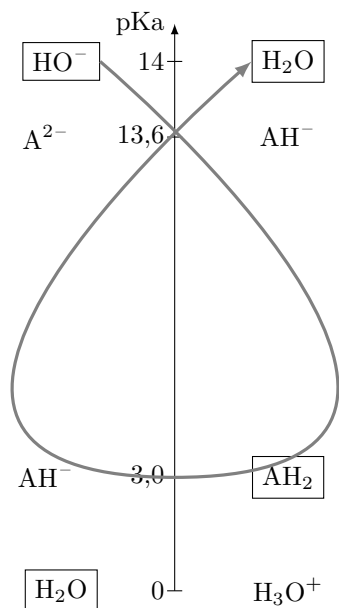
$$pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{[\text{AH}^-]}{[\text{AH}_2]}\right) = 2,0$$

III.11 A la solution ainsi obtenue, on ajoute à 0,005 mol de soude sans variation de volume. Préciser l'état final et le pH.

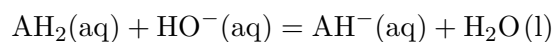
Déterminons la concentration initiale d'ions hydroxydes issus de la soude :

$$[\text{HO}^-]_o = \frac{n_{\text{HO}^-}}{V} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On considère alors l'état initial depuis le début avec des ions hydroxydes à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de l'acide salicylique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On peut ensuite dresser le diagramme des pKa :



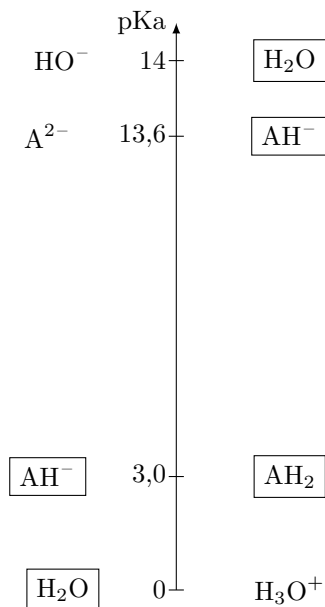
La RP est donc :



La RP est quantitative de constante $K^o = 10^{11}$.

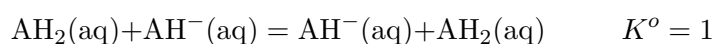
On a donc à l'état final :

Espèce	AH ₂	AH ⁻	HO ⁻
C (mol · L ⁻¹)	0,05	0,05	0



On peut ensuite dresser le nouveau diagramme des pKa :

La RP est donc :



La RP est un équilibre de contrôle qui ne modifie par la composition du système.

On a donc à l'état final :

Espèce	AH ₂	AH ⁻	HO ⁻
C (mol · L ⁻¹)	0,05	0,05	0

On peut calculer le pH selon :

$$pH = pK_{a_1} + \log \left(\frac{[AH^-]}{[AH_2]} \right) = 3,0$$

III.12 Préciser les propriétés et la nature d'une telle solution.

Cette solution, mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base, est une solution tampon. Son pH ne varie que peu par ajout modéré d'acide ou de base et par dilution.

FIN DE L'ÉNONCÉ