

TD SA2 : Etude des réactions acido-basiques

Application directe du cours

Exercice 1: Tracé et utilisation des diagrammes de prédominance



Pour chacun des cas suivants, tracer le diagramme de prédominance adapté et préciser, sans aucun calcul, si les informations données sont possibles simultanément. On indique : pK_a ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$) = 4,8 et pK_a (HCN/CN^-) = 9,3.

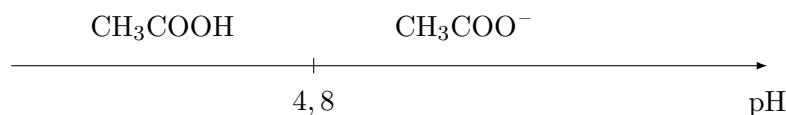
- 1) CH_3COOH à $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; CH_3COO^- à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 6$

Le diagramme de prédominance associé au couple est :

On voit qu'à $\text{pH} = 6$, c'est l'espèce CH_3COO^- qui doit être prédominante selon le diagramme. C'est cohérent avec les données de l'énoncé.

- 2) CH_3COOH à $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; CH_3COO^- à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 4$

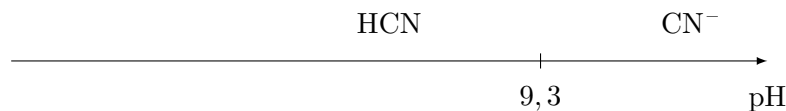
Le diagramme de prédominance associé au couple est :



On voit qu'à $\text{pH} = 6$, c'est l'espèce CH_3COO^- qui doit être prédominante selon le diagramme. Ce n'est pas cohérent avec les données de l'énoncé.

- 3) CN^- à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; HCN à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 8$

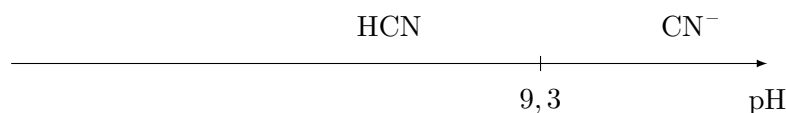
Le diagramme de prédominance associé au couple est :



On voit qu'à $\text{pH} = 8$, c'est l'espèce HCN qui doit être prédominante selon le diagramme. C'est cohérent avec les données de l'énoncé.

- 4) CN^- à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; HCN à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 8$

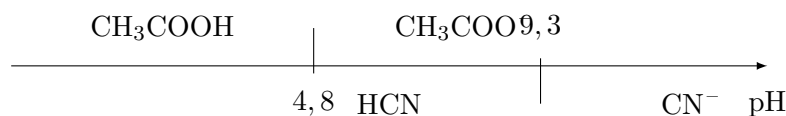
Le diagramme de prédominance associé au couple est :



On voit qu'à $\text{pH} = 8$, c'est l'espèce HCN qui doit être prédominante selon le diagramme. C'est non cohérent avec les données de l'énoncé car les deux concentrations sont égales.

- 5) CH_3COOH à $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; CN^- à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 7$

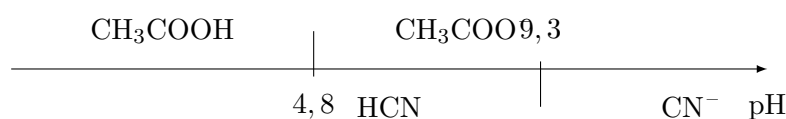
Le diagramme de prédominance superposé associé aux deux couples est :



On voit qu'à $\text{pH} = 7$, ce sont les espèces CH_3COO^- et HCN qui sont prédominantes. C'est donc compatible avec l'énoncé.

- 6) CH_3COOH à $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; HCN à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 7$

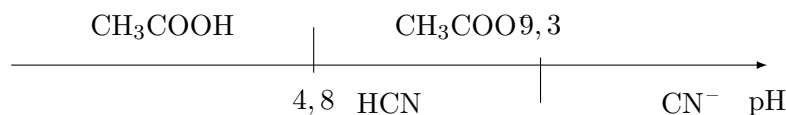
Le diagramme de prédominance superposé associé aux deux couples est :



On voit qu'à $\text{pH} = 7$, ce sont les espèces CH_3COO^- et HCN qui sont prédominantes. Ce n'est donc pas compatible avec l'énoncé.

- 7) CH_3COOH à $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; HCN à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 4$

Le diagramme de prédominance superposé associé aux deux couples est :



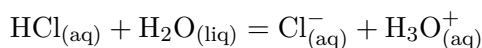
On voit qu'à $\text{pH} = 4$, ce sont les espèces CH_3COOH et HCN qui sont prédominantes. C'est donc compatible avec l'énoncé.

Exercice 2: Cas d'un acide fort



Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Dans le cas présent, il y a une seule réaction possible :



HCl est un acide fort donc la réaction écrite précédemment est quantitative. On a donc à la fin :

EF	HCl	Cl^-	H_2O	H_3O^+
$C (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0	C	Solvant	C

Ainsi on a :

$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(1,00 \cdot 10^{-2}) = 2$$

Exercice 3: Cas d'un acide faible ou d'une base faible



Calculer le pH d'une solution d'ions hypochlorites ClO^- obtenue en dissolvant 74,4 mg d'hypochlorite de sodium NaClO dans 100,0 mL d'eau. On donne $\text{p}K_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$ et $M_{\text{NaClO}} = 74,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

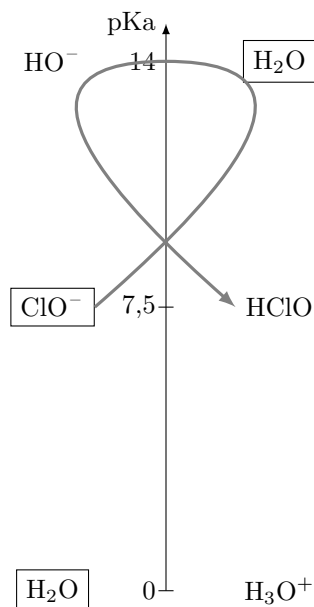
Commençons par calculer la quantité de matière dissoute :

$$n_{\text{NaClO}} = \frac{m_{\text{NaClO}}}{M_{\text{NaClO}}} = \frac{74,4 \times 10^{-3}}{74,4} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

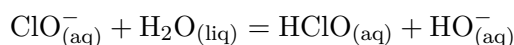
On a alors la concentration initiale :

$$[\text{ClO}^-]_o = \frac{n_{\text{NaClO}}}{V} = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le sodium sous forme Na^+ ne joue aucun rôle acido-basique on peut donc l'ignorer. On peut alors tracer le diagramme des pKa en encadrant les espèces présentes :



On peut ensuite écrire la réaction des ions hypochlorites (meilleure base) avec l'eau (meilleur acide) :



L'ion hypochlorite étant une base faible, cette réaction est équilibrée. Sa constante d'équilibre vaut :

$$K^o = 10^{7,5-14} = 10^{-6,5}$$

On peut alors appliquer la loi d'action des masses :

$$K^o = \frac{[\text{HClO}] \times [\text{HO}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{x_f^2}{[\text{ClO}^-]_o - x_f}$$

La résolution à l'aide d'une calculatrice donne $x_f = 5,61 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On a donc à l'état final :

EF	HClO	ClO ⁻	H ₂ O	HO ⁻
C (mol · L ⁻¹)	5,61 × 10 ⁻⁵	≈ 0,01	Solvant	5,61 × 10 ⁻⁵

On peut alors calculer le pH :

$$pH = 14 + \log([\text{HO}^-]) = 14 + \log(1,77 \times 10^{-5}) = 9,75$$

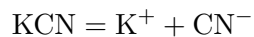
Exercice 4: Mélange d'acides et de bases



On prépare 1,00 litre de solution contenant $3,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ d'acide éthanoïque, $2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ d'hydroxyde de potassium, $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de cyanure de potassium et $2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ d'éthanoate de sodium. Déterminer

le pH sachant que $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $\text{pK}_a (\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,3$.

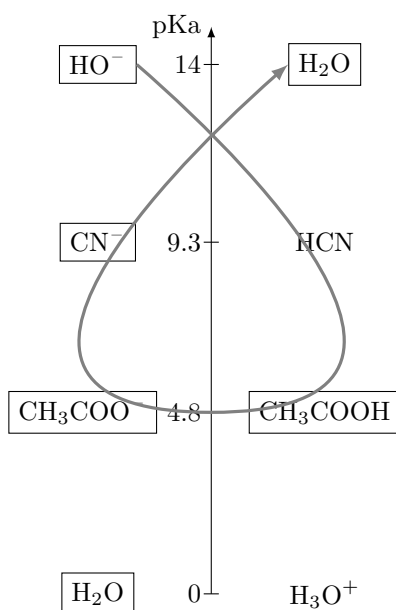
On commence par faire le bilan initial en concentration des espèces actives. Pour cela on remarque que :



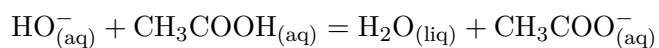
Na^+ et K^+ sont donc des espèces spectatrices à ignorer. on a donc le bilan :

EI	CH_3COOH	HO^-	CN^-	CH_3COO^-
C (mol · L ⁻¹)	$3,00 \cdot 10^{-1}$	$2,00 \cdot 10^{-1}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$

On trace le diagramme des pKa :



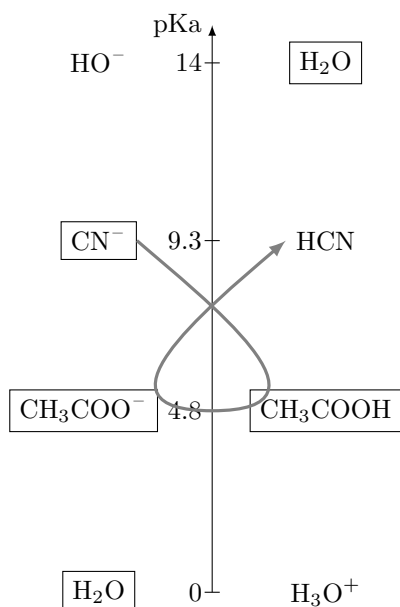
On trouve alors la réaction prépondérante à l'aide du gamma :



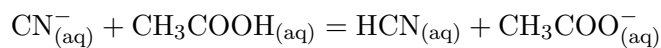
Le γ est direct, il s'agit d'une RPQ. On peut donc la résoudre comme quantitative et trouver l'état final :

EI	CH_3COOH	HCN	CH_3COO^-
C (mol · L ⁻¹)	$1,00 \times 10^{-1}$	$5,00 \times 10^{-2}$	4×10^{-1}

On trace le nouveau diagramme des pKa :



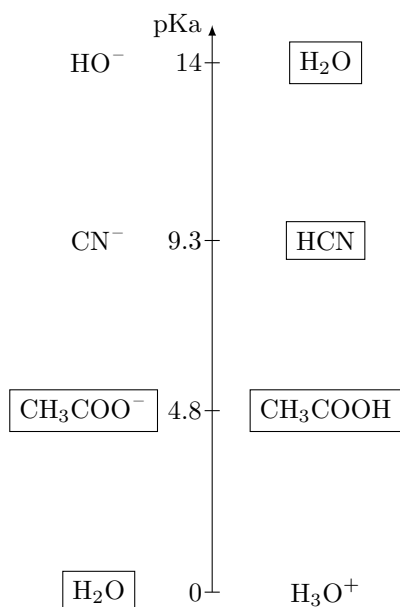
On trouve alors la réaction prépondérante :



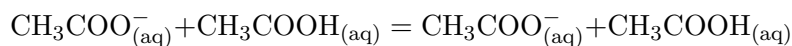
Le γ est direct, il s'agit d'une RPQ. On peut donc la résoudre comme quantitative et trouver l'état final :

EI	CH_3COOH	HCN	CH_3COO^-
C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	5.00×10^{-2}	5.00×10^{-2}	4.5×10^{-1}

On trace le nouveau diagramme des pKa :



On trouve alors la réaction prépondérante :



Cette réaction ne change rien à la composition du milieu. C'est un EC.

On peut finalement calculer le pH à l'aide du couple $\text{CH}_3\text{COO}^- / \text{CH}_3\text{COOH}$:

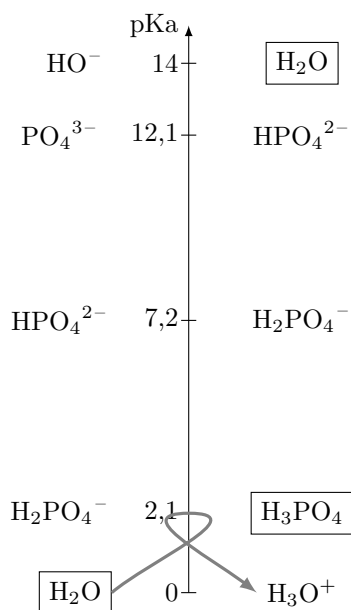
$$\text{pH} = \text{pKa}(\text{CH}_3\text{COO}^- / \text{CH}_3\text{COOH}) + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) = 4,8 + \log \left(\frac{4,5 \times 10^{-1}}{5,00 \times 10^{-2}} \right) = 5,8$$

Exercice 5: Cas d'un polyacide ou d'une polybase

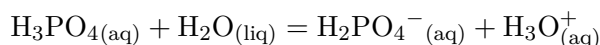


- 1) On introduit $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol d'acide phosphorique H_3PO_4 dans 1,0 L d'eau. Calculer le pH de la solution aqueuse obtenue sachant que : $\text{pKa}_1 = 2,1$; $\text{pKa}_2 = 7,2$; $\text{pKa}_3 = 12,1$.

On peut dresser le diagramme des pKa et déterminer la RP avec la règle du gamma.



La RP est donc la réaction :



Il s'agit d'un EC de constante $K^o = 10^{-pka_1} = 10^{-2,1}$.
On peut alors déterminer l'état final avec la loi d'action des masses :

$$K^o = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^{-}] \times [\text{H}_3\text{O}^{+}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{x_f^2}{[\text{H}_3\text{PO}_4]_o - x_f}$$

On peut alors résoudre cette équation à l'aide de la calculatrice et trouver $x_f = 5,78 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
On a finalement :

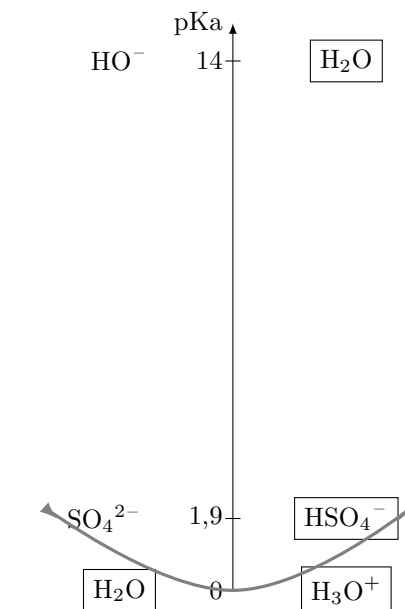
EF	H_3PO_4	$\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$	H_3O^{+}
C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$4,22 \cdot 10^{-3}$	$5,78 \cdot 10^{-3}$	$5,78 \cdot 10^{-3}$

On peut finalement calculer le pH :

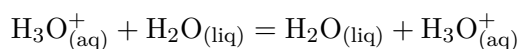
$$pH = -\log([\text{H}_3\text{O}^{+}]) = -\log(5,78 \times 10^{-3}) = 2,2$$

- 2) On introduit de l'acide sulfurique ($pK_a = -3,0 ; 1,9$) à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en solution. Déterminer le pH à l'équilibre.

L'acide sulfurique est un acide fort. Il se dissocie alors quantitativement avec l'eau. On considère donc comme état initial un système constitué de C_o de H_3O^{+} et C_o de HSO_4^{-} . On peut dresser le diagramme des pKa et déterminer la RP avec la règle du gamma.



La RP est donc la réaction :



On peut

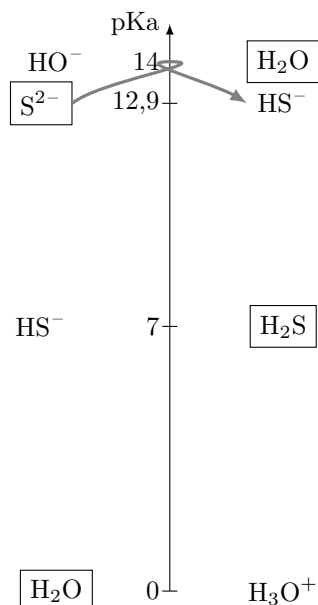
Il s'agit de l'EC et celui-ci ne modifie pas la composition du milieu.

finalement calculer le pH :

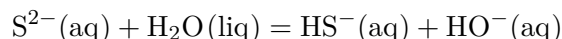
$$pH = -\log([\text{H}_3\text{O}^{+}]) = -\log(0,05) = 1,3$$

- 3) On considère une solution de sulfure de sodium Na_2S ($pK_a = 7 ; 12,9$) à $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer le pH et la composition à l'équilibre.

L'état initial a pour espèce active uniquement les ions sulfures S^{2-} à $C_o = 0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On peut dresser le diagramme des pKa et déterminer la RP avec la règle du gamma.



La RP est donc la réaction :



Il s'agit d'un EC de constante $K^o = 10^{-(14-12,9)} = 10^{-1,1}$. On peut alors déterminer l'état final avec la loi d'action des masses :

$$K^o = \frac{[HS^{-}] \times [HO^{-}]}{[S^{2-}]} = \frac{x_f^2}{[H_3PO_4]_o - x_f}$$

On peut alors résoudre cette équation à l'aide de la calculatrice et trouver $x_f = 1,66 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On a finalement :

EF	S^{2-}	HS^{-}	HO^{-}
C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$1,66 \cdot 10^{-2}$

On peut finalement calculer le pH par deux méthodes :

$$pH = pK_e + \log([HO^{-}]) = -\log(1,66 \cdot 10^{-2}) = 12,2$$

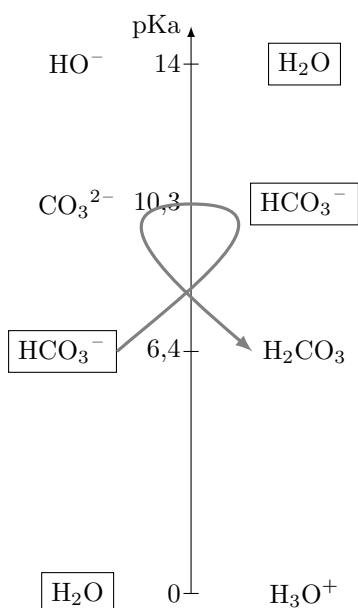
$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[S^{2-}]}{[HS^{-}]}\right) = 12,2$$

Exercice 6: Cas d'un ampholyte

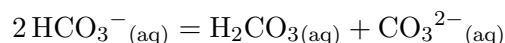


On prépare une solution contenant des ions hydrogénocarbonates HCO_3^{-} à la concentration initiale $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer le pH de la solution à l'équilibre sachant que $pK_{a1} = 6,4$ et $pK_{a2} = 10,3$.

On trace le diagramme des pKa :



La RP est donc la réaction :



Il s'agit d'un EC d'après la règle du γ . En effet, la constante de réaction vaut :

$$K^o = 10^{6,4-10,3} = 10^{-3,9}$$

On applique alors la loi d'action des masses :

$$K^o = \frac{[H_2CO_3] \times [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^{-}]^2} = \frac{x^2}{(C_o - 2x)^2}$$

La résolution à l'aide d'une calculatrice donne $x = 1,10 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On a alors l'état suivant :

EI	HCO_3^-	H_2CO_3	CO_3^{2-}
C (mol · L ⁻¹)	$9,78 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$

On peut finalement calculer le pH de deux façons différentes :

$$pH = pK_{a1} + \log \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right) = 6,4 + \log \left(\frac{9,78 \cdot 10^{-3}}{1,10 \cdot 10^{-4}} \right) = 8,3$$

$$pH = pK_{a2} + \log \left(\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \right) = 10,3 + \log \left(\frac{1,10 \cdot 10^{-4}}{9,78 \cdot 10^{-3}} \right) = 8,4$$

On trouve bien le même pH. C'est logique. Remarquons la formule suivante :

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$$

En effet on a par définition :

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Donc :

$$K_{a1} \times K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \times \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

Or on a :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

D'où :

$$K_{a1} \times K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

Et finalement la formule énoncée précédemment. Celle-là est valide tant que la différence de pKa est suffisamment grande ($\Delta pK_a > 4$).

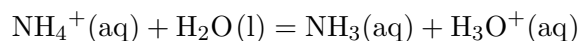
Exercice 7: pH en vrac



Déterminer le pH des solutions suivantes :

- 1) Chlorure d'ammonium (0,1 mol · L⁻¹ et 0,01 mol · L⁻¹, pKa = 9,3)

Le chlorure d'ammonium est Cl^- ; NH_4^+ . Ainsi seul NH_4^+ est actif d'un point de vue acido-basique. On dresse le diagramme des pKa et on trouve la RP par application de la règle du gamma.



La constante de cette réaction vaut :

$$K_a = 10^{pK_a} = 10^{-9,3}$$

On peut donc dresser un tableau d'avancement (facultatif). La réaction acido-basique étant à l'équilibre, on trouve en appliquant la loi d'action des masses :

$$K_a = \frac{x_f^2}{(C_o - x_f)C_o}$$

La résolution à la calculatrice donne :

— Pour $C_o = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$x_f = 7,08 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc :

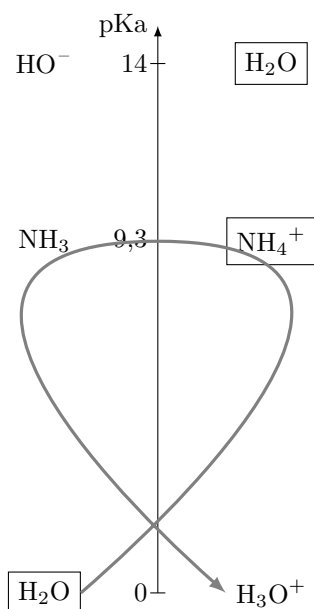
$$pH = -\log(x_f) = 5,15$$

— Pour $C_o = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$x_f = 2,23 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

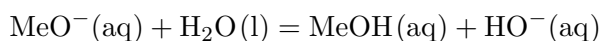
On a donc :

$$pH = -\log(x_f) = 5,65$$



2) Méthanolate de sodium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

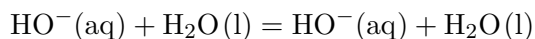
Méthanolate de sodium est $\text{MeO}^- ; \text{Na}^+$. Ainsi seul MeO^- est actif d'un point de vue acido-basique. Comme c'est une base forte, on a la réaction quantitative suivante :



On en déduit :

$$[\text{HO}^-] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut alors dresser le diagramme des pKa. La réaction prépondérante est :



C'est l'équilibre de contrôle car $K^o = 1$. Il ne modifie pas la concentration du milieu. On a donc :
Donc :

$$pH = pK_e + \log([\text{HO}^-]) = 13$$

3) Cyanure de sodium ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pK_a = 9,3$)

Le cyanure de sodium est $\text{CN}^- ; \text{Na}^+$. Ainsi seul CN^- est actif d'un point de vue acido-basique. On dresse le diagramme des pKa et on trouve la RP par application de la règle du gamma.

$\text{CN}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{HCN}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$

La constante de cette réaction vaut :

$$K^o = 10^{-4,7}$$

On peut donc dresser un tableau d'avancement (facultatif). La réaction acido-basique étant à l'équilibre, on trouve en appliquant la loi d'action des masses :

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

On suppose la réaction peu avancée. On peut donc simplifier :

$$K^o \simeq \frac{x_f^2}{C_o C^o}$$

On a donc :

$$x_f = \sqrt{K^o C^o C_o} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On valide donc bien l'hypothèse de faible avancement. Et on trouve :

On a donc :

$$\text{pH} = \text{pK}e + \log\left(\frac{[\text{HO}^-]}{C^o}\right) = 11,1$$

4) Pyridine ($0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pK}_a(\text{Pyridium/Pyridine}) = 5,2$)

La pyridine, notée Py est une base au vu de l'indication. On dresse le diagramme des pKa et on trouve la RP par application de la règle du gamma.

La RP est :

$$\text{Py}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{PyH}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$$

Sa constante vaut :

$$K^o = 10^{-8,8}$$

On peut donc dresser un tableau d'avancement (facultatif). La réaction acido-basique étant à l'équilibre, on trouve en appliquant la loi d'action des masses :

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

La résolution à la calculatrice donne :

$$x_f = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\text{pH} = \text{pK}e + \log(x_f) = 9,25$

5) Acide chlorhydrique ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

L'acide chlorhydrique est un acide fort. On peut donc le remplacer par une égale quantité de H_3O^+ . On a donc :

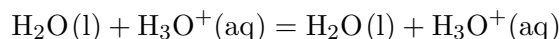
— Pour $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

— Pour $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dans les deux cas, l'utilisation d'un diagramme des pKa permet de trouver la RP suivante :



Il s'agit de l'équilibre de contrôle ($K^o = 1$) et celui-ci ne modifie pas la composition du milieu. On a alors :

— Pour $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$\text{pH} = 1$$

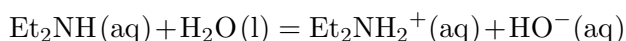
— Pour $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$\text{pH} = 2$$

6) Diéthylamine ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ($0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pK}_a = 10,9$))

La diéthylamine, notée Et_2NH , est une base au vu de l'indication. On dresse le diagramme des pKa et on trouve la RP par application de la règle du gamma.

La RP est :



Sa constante vaut :

$$K^o = 10^{-3,1}$$

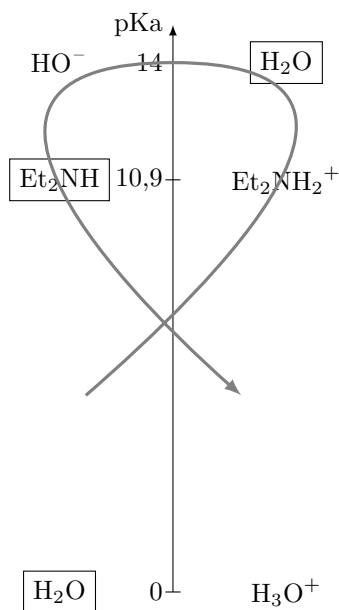
On peut donc dresser un tableau d'avancement (facultatif). La réaction acido-basique étant à l'équilibre, on trouve en appliquant la loi d'action des masses :

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

La résolution à la calculatrice donne :

$$x_f = 5,79 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_e + \log(x_f) = 10,8$$



7) Sulfate de sodium ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pK}_a = -3; 1,9$)

Le sulfate de sodium contient des ions SO_4^{2-} et des ions Na^+ . Seuls les ions sulfates sont actifs d'un point de vue acido-basique. Plus précisément, c'est une dibase et les couples sont $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ et $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$. H_2SO_4 étant un acide fort, il n'apparaît pas dans le diagramme des pKa. On a donc le diagramme suivant :

La RP est :

$$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{HSO}_4^{-}(\text{aq}) + \text{HO}^{-}(\text{aq})$$

Sa constante vaut :

$$K^o = 10^{-12,1}$$

On peut donc dresser un tableau d'avancement (facultatif). La réaction acido-basique étant à l'équilibre, on trouve en appliquant la loi d'action des masses :

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

La résolution à la calculatrice donne :

$$x_f = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{pK}e + \log(x_f) = 7,5$$

On remarque que le pH ne varie quasiment pas du fait de l'ajout de sulfates.

8) Acide dichloroacétique ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pK}_a = 1,3$)

La RP est :

$$\text{RCOOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{RCOO}^{-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq})$$

Sa constante vaut :

$$K^o = 10^{-1,3}$$

On peut donc dresser un tableau d'avancement (facultatif). La réaction acido-basique étant à l'équilibre, on trouve en appliquant la loi d'action des masses :

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

La résolution à la calculatrice donne :

$$x_f = 8,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log(x_f) = 2,07$$

9) Acide EDTA (noté H_4Y) ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pK}_a = 2; 2,7; 6,2; 10,2$)

La seule espèce active est H_4Y . On peut donc dresser le diagramme des pK_a :

Diagramme des pKa pour l'acide H_4Y . Les espèces sont représentées à leurs pKa respectifs : H_2O (14), H_3O^+ (0), H_4Y et H_3Y^- (2,0), H_2Y^{2-} (2,7), HY^{3-} (6,2), H_2Y^{3-} (10,2), et Y^{4-} (14). Une courbe est tracée à travers les points de pKa.

La RP est :

$$H_4Y(aq) + H_2O(l) = H_3Y^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

Sa constante vaut :

$$K^o = 10^{-2}$$

On peut donc dresser un tableau d'avancement (facultatif). La réaction acido-basique étant à l'équilibre, on trouve en appliquant la loi d'action des masses :

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

La résolution à la calculatrice donne :

$$x_f = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = -\log(x_f) = 1,6$$

10) Hydrogénophosphate de sodium Na_2HPO_4 ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pK_a = 2,2; 7,2; 12,3$)

La seule espèce active est HPO_4^{2-} . On peut donc dresser le diagramme des pKa :

Diagramme des pKa pour les espèces phosphorées. Les espèces sont représentées à leurs pKa respectifs : H_2O (14), H_3O^+ (0), H_3PO_4 (2,2), $H_2PO_4^-$ (7,2), HPO_4^{2-} (12,3), et PO_4^{3-} (12,3). Une courbe est tracée à travers les points de pKa.

La RP est :

$$2HPO_4^{2-}(aq) = PO_4^{3-}(aq) + H_2PO_4^-(aq)$$

Sa constante vaut :

$$K^o = 10^{-5,1}$$

On peut donc dresser un tableau d'avancement (facultatif). La réaction acido-basique étant à l'équilibre, on trouve en appliquant la loi d'action des masses :

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

La résolution à la calculatrice donne :

$$x_f = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

façons pour calculer le pH :

$$pH = pK_a(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) + \log\left(\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}\right) = 9,8$$

$$pH = pK_a(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) + \log\left(\frac{[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}\right) = 9,7$$

Pour réfléchir un peu plus

Exercice 8: Mélange d'acides et de base 2



On mélange 40 mL d'acide chlorhydrique à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 20 mL de chlorure de sodium à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 20 mL d'éthanoate de sodium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 20 mL de soude à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1) Quels sont les pK_a que vous connaissez ? Le pK_a manquant est de 15,9.

La soude est NaOH. Ainsi l'espèce acido-basique est OH^- . Le pK_a du couple ($\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$) doit être connu et vaut 14. L'éthanoate de sodium a pour formule EtONa. L'espèce acido-basique est EtO^- . Il s'agit d'un ion alcoolate qui est une base forte dans l'eau. HCl est bien entendu un acide fort dans l'eau.

- 2) Faire un bilan des espèces en solution à l'état initial.

A l'état initial il y a :

- 4 mmol de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ soit 4 mmol de H^+ et de Cl^-
- 4 mmol de $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ soit 4 mmol de Na^+ et de Cl^-
- 2 mmol de $\text{EtONa}_{(\text{aq})}$ soit 2 mmol de Na^+ et de EtO^-
- 4 mmol de $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ soit 4 mmol de Na^+ et de OH^-

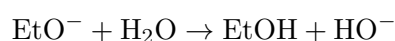
Si on regroupe selon des différentes espèces ^a :

- Na^+ : 10 mmol : Spectateur d'un point de vue A/B
- H^+ : 4 mmol
- Cl^- : 8 mmol : Spectateur d'un point de vue A/B
- EtO^- : 2 mmol
- HO^- : 4 mmol

^a. On prendra soin de vérifier l'électroneutralité afin de vérifier une éventuelle erreur !

- 3) A partir de ce bilan, donner les espèces réellement actives et leurs quantités.

On sait que les ions Na^+ et Cl^- sont spectateurs. Ils ne servent donc qu'à assurer l'électroneutralité. Par ailleurs on a dit que EtO^- était une base forte dans l'eau. Donc la réaction suivante est totale :

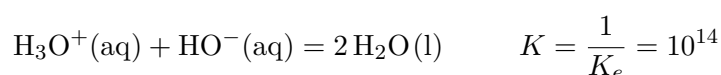


C'est comme si on avait la même quantité de HO^- que de EtO^- . On a donc finalement comme espèces acido-basiques actives :

- OH^- : 6 mmol
- H^+ : 4 mmol

- 4) Déterminer la composition du mélange à l'équilibre ainsi que son pH.

On démarre la méthode de la RP. Le diagramme des pK_a nous pousse à écrire la réaction :



Cette réaction est totale. Il reste donc à la fin 2 mmol de OH^- . Cela représente une concentration de $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On calcule le pH :

$$pH = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log\left(\frac{K_e}{[\text{HO}^-]}\right) = 14 + \log([\text{HO}^-]) = 12,3$$

Exercice 9: Mélange d'acides et de base 3

On mélange 40 mL d'acide chlorhydrique à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 20 mL de chlorure de sodium à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 20 mL d'éthanoate de sodium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 20 mL de soude à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1) Quels sont les pK_a que vous connaissez ? Le pK_a manquant est de 4,8.

La soude est NaOH. Ainsi l'espèce acido-basique est OH^- . Le pK_a du couple ($\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$) doit être connu et vaut 14. HCl est bien entendu un acide fort dans l'eau. Ainsi HCl en tant que tel n'est pas chimiquement important et peut-être remplacé par H_3O^+ à la même concentration. L'éthanoate de sodium est donc une base faible de formule brute CH_3COONa .

- 2) Faire un bilan des espèces en solution à l'état initial.

A l'état initial il y a :

- 4 mmol de $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ soit 4 mmol de H^+ et de Cl^-
- 4 mmol de $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ soit 4 mmol de Na^+ et de Cl^-
- 2 mmol de $\text{CH}_3\text{COONa}_{(\text{aq})}$ soit 2 mmol de Na^+ et de CH_3COO^-
- 4 mmol de $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ soit 4 mmol de Na^+ et de OH^-

Si on regroupe selon des différentes espèces ^a :

- Na^+ : 10 mmol : Spectateur d'un point de vue A/B
- H^+ : 4 mmol
- Cl^- : 8 mmol : Spectateur d'un point de vue A/B
- CH_3COO^- : 2 mmol
- HO^- : 4 mmol

^a. On prendra soin de vérifier l'électroneutralité afin de vérifier une éventuelle erreur !

- 3) A partir de ce bilan, donner les espèces réellement actives et leurs quantités.

On sait que les ions Na^+ et Cl^- sont spectateurs. Ils ne servent donc qu'à assurer l'électroneutralité. On a donc comme espèces acido-basiques actives :

- OH^- : 4 mmol
- H^+ : 4 mmol
- CH_3COO^- : 2 mmol

- 4) Déterminer la composition du mélange à l'équilibre ainsi que son pH.

On applique la méthode de la RP. La base la plus forte est HO^- lorsque l'acide le plus fort est H_3O^+ (cf diagramme des pK_a). On a alors la réaction :



Cette réaction est totale. On observe un nouvel état initial contenant seulement 2 mmol de CH_3COO^- , qui est une base faible. La réaction est équilibrée. On dresse le tableau d'avancement :

	CH_3COO^-	H_2O	CH_3COOH	HO^-
Etat initial	C	Excès	0	0
Avancement x	C - x	Excès	x	x
Etat final x_m	C - x_m	Excès	x_m	x_m

On peut utiliser la loi d'action des masses pour écrire :

$$K_a = \frac{x^2}{(C - x)C^o}$$

On obtient alors :

$$x^2 + K_a x C^o - K_a C C^o = 0$$

Il s'agit d'une équation du second degré dont les solutions sont :

$$x_1 = -0.00040549605119165 \text{ et } x_2 = 0.00038964621119165$$

On retient la deuxième possibilité que l'on écrit sous la forme $x = 3,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On calcule le pH :

$$pH = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log\left(\frac{K_e}{[\text{HO}^-]}\right) = 14 + \log([\text{HO}^-]) = 10,6$$

Exercice 10: Mélange d'acides et de base 4



On ajoute 0,1 moles de soude à 1 L d'une solution contenant une concentration de $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide chlorhydrique et $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en d'acide acétique ($pK_a = 4,8$).

- 1) Quel est le nom officiel de l'acide acétique ? Où peut-on le trouver quotidiennement ?

L'acide acétique, ou acide éthanoïque, est l'acide contenu dans le vinaigre.

- 2) Déterminer les concentrations à l'équilibre des espèces en solution et déterminer le pH à l'équilibre.

On applique la méthode de la réaction prépondérante. La première réaction est celle entre les ions H_3O^+ et les ions HO^- qui est totale. On obtient un nouveau système :

- 0,05 mol de OH^-
- 0,1 mol de CH_3COOH

La deuxième réaction ayant lieu est celle entre la soude et l'acide acétique. Elle est également totale (différence de pK_a supérieure à 3). On a un nouveau système :

- 0,05 mol de CH_3COO^-
- 0,05 mol de CH_3COOH

La réaction suivante est celle entre CH_3COO^- et CH_3COOH . On applique donc la formule d'Henderson pour trouver le pH :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) = 4,8$$

- 3) Comment peut-on qualifier la solution obtenue ?

Il s'agit d'un mélange équimolaire d'un acide et de sa base conjuguée. C'est donc une solution tampon.

Exercice 11: Mélange d'acides et de base 5

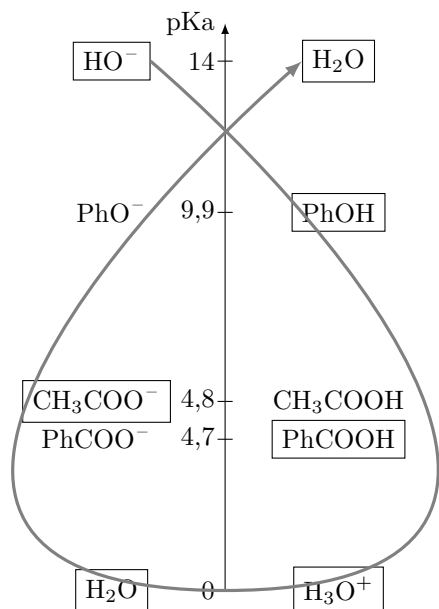


Dans un litre de solution, on mélange : 0,1 mole de PhCOOH ($pK_a = 4,7$) ; 0,2 mole de CH_3COONa ($pK_a = 4,8$) ; 0,1 mole de PhOH ($pK_a = 9,9$) ; 0,5 mole de NaOH et 0,3 mole de HCl . Déterminer les concentrations des différentes espèces en solution et le pH.

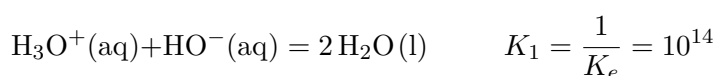
On commence par un bilan des espèces actives d'un point de vue acido-basique. Il y a :

- PhCOOH à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- CH_3COO^- à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (provient de la dissociation de CH_3COONa)
- PhOH à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- HO^- à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (provient de NaOH)
- H_3O^+ à $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (provient de HCl)

On trace le diagramme des pK_a :



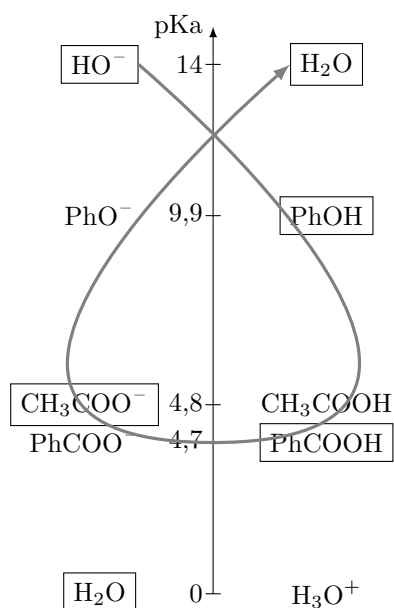
On trouve alors la réaction prépondérante à l'aide du gamma :



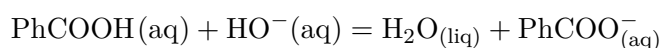
Le γ est direct, il s'agit d'une RPQ. On peut donc la résoudre comme quantitative et trouver l'état final :

EF	H_3O^+	HO^-	PhCOOH	PhCOO^-	PhOH	PhO^-	CH_3COOH	CH_3COO^-
C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	0,2	0,1	0	0,1	0	0	0,2

On trace le nouveau diagramme des pK_a :



On trouve alors la réaction prépondérante à l'aide du gamma :

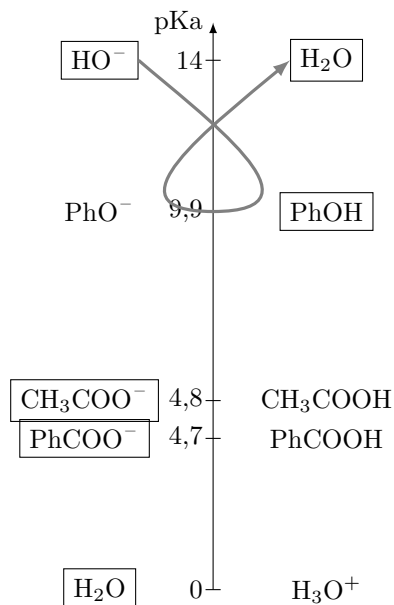


$$K_1 = 10^{+\Delta pK_a} = 10^{9,3}$$

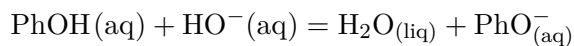
Le γ est direct, il s'agit d'une RPQ. On peut donc la résoudre comme quantitative et trouver l'état final :

EF	H_3O^+	HO^-	PhCOOH	PhCOO^-	PhOH	PhO^-	CH_3COOH	CH_3COO^-
C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0	0,1	0	0,1	0,1	0	0	0,2

On trace le nouveau diagramme des pKa :



On trouve alors la réaction prépondérante à l'aide du gamma :

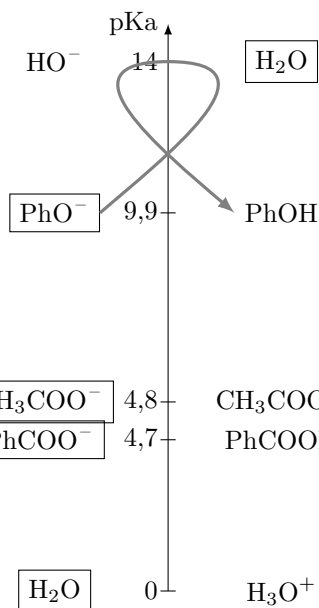


$$K_3 = 10^{+\Delta pKa} = 10^{4,1}$$

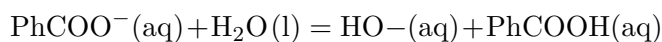
Le γ est direct, il s'agit d'une RPQ. On peut donc la résoudre comme quantitative et trouver l'état final :

EF	H_3O^+	HO^-	PhCOOH	PhCOO^-	PhOH	PhO^-	CH_3COOH	CH_3COO^-
C (mol · L ⁻¹)	0	0	0	0	0	0,1	0	0,2

On trace le nouveau diagramme des pKa :



On trouve alors la réaction prépondérante à l'aide du gamma :



$$K_4 = 10^{-\Delta pKa} = 10^{-4,1}$$

Le γ est indirect, il s'agit d'un EC. On applique donc la loi d'action des masses :

$$K_4 = \frac{x_f^2}{(C_o - x_f)C^o}$$

On fait l'hypothèse d'une réaction peu avancée pour en déduire la simplification :

$$K_4 \simeq \frac{x_f^2}{C_o C^o}$$

Donc :

$$x_f = \sqrt{K_4 C_o C^o} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut donc en déduire l'état final :

EF	H_3O^+	HO^-	PhCOOH	PhCOO^-	PhOH	PhO^-	CH_3COOH	CH_3COO^-
C (mol · L ⁻¹)	0	0	0	0	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,1	0	0,2

Finalement on calcule le pH par :

$$pH = pKa(\text{PhOH/PhO}^-) + \log \left(\frac{[\text{PhO}^-]}{[\text{PhOH}]} \right) = 11,75$$

On vérifie bien qu'à ce pH, les espèces prédominantes sont celles observées à l'aide d'un diagramme de prédominance superposé.

Exercice 12: Étude de l'acide acétique



L'acide acétique pur est aussi connu sous le nom d'acide acétique glacial. Il est qualifié ainsi car des cristaux se forment aisément à une température de 17°C. C'est un des plus simples acides carboxyliques, sa formule semi-développée est CH_3COOH . Son acidité vient de sa capacité à perdre le proton de sa fonction carboxylique, le transformant ainsi en ion acétate CH_3COO^- . L'acide acétique pur est un liquide très faiblement conducteur, incolore, inflammable et hygroscopique. Il est naturellement présent dans le vinaigre, il lui donne son goût acide et son odeur piquante (détectable à partir de 1 ppm). C'est un antiseptique et un désinfectant. L'acide acétique est corrosif et ses vapeurs sont irritantes pour le nez et les yeux. On donne :

- pK_a de l'acide acétique : 4,8
- Densité de l'acide acétique : $d = 1,05$
- Masse molaire de l'acide acétique : $M = 60,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Création d'une solution aqueuse d'acide acétique

On constitue une solution aqueuse (S1) de la manière suivante : dans une fiole jaugée de $V = 500 \text{ mL}$ est introduit un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'acide acétique glacial (pur). On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée, en agitant régulièrement. On obtient une solution limpide.

- 1) Déterminer la concentration apportée en acide acétique dans la solution (S1).

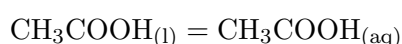
Calculons la quantité de matière d'acide acétique :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho V_{AA}}{M} = \frac{1,05 \times 10,0}{60,05} = 0,175 \text{ mol}$$

On peut donc calculer la concentration :

$$C_1 = \frac{n}{V_{tot}} = \frac{0,175}{0,5} = 0,350 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 2) Écrire l'équation de la réaction de dissolution de l'acide acétique.



- 3) Cette réaction est rigoureusement totale, à quoi le voit-on ?

Il est dit que la solution obtenue finalement est limpide. Il y a donc une unique phase ce qui correspond bien à une miscibilité totale.

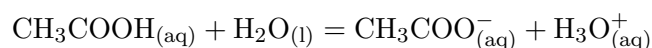
- 4) La solution ainsi préparée possède une très légère odeur de vinaigre. Expliquer pourquoi. Montrer que ce phénomène peut avoir des conséquences sur la concentration de la solution. On négligera ce phénomène dans la suite du problème.

S'il y a une odeur, c'est que des molécules d'acide acétique s'évaporent et sont détectées par les organes sensitifs du corps. Ainsi, en toute rigueur, la concentration en acide acétique doit diminuer du fait de cette évaporation.

Etude de la solution aqueuse préalablement préparée

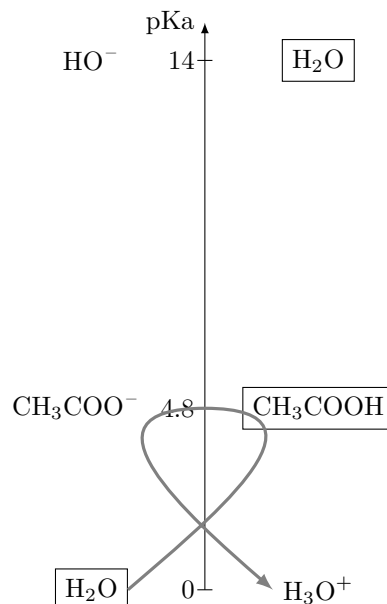
Une analyse rapide à l'aide de papier pH montre que le pH de la solution ainsi constituée est compris entre 2 et 3.

- 5) Écrire l'équation chimique de constante d'équilibre K_a .



- 6) Justifier qu'il s'agisse de la réaction prépondérante.

On fait un diagramme de pKa et on applique la règle du gamma :



- 7) Montrer que le résultat fourni par le papier pH permet d'estimer un ordre de grandeur de l'avancement volumique de la réaction précédente à l'équilibre.

En dressant un tableau d'avancement, on peut voir que :

$$x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = C^o \times 10^{-pH}$$

On a donc en mol · L⁻¹ :

$$10^{-3} < x_f < 10^{-2}$$

- 8) Déterminer la concentration de toutes les espèces en solution et donner la valeur du pH de la solution (S1) avec un chiffre après la virgule. On veillera à appliquer les approximations nécessaires pour simplifier la résolution mathématique au maximum.

L'état final est un état d'équilibre. On peut donc appliquer la loi d'action des masses :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f C^o}$$

En notant x_f l'avancement à l'équilibre, on a :

$$K_a = \frac{x_f^2}{(C_1 - x_f) C^o}$$

On rappelle que la réaction possède une constante de $10^{-4.8}$ donc on fait l'hypothèse du faible avancement :

$$C_1 - x_f \simeq C_1$$

D'où :

$$K_a = \frac{x_f^2}{C_1 \times C^o}$$

Finalement :

$$x_f = \sqrt{K_a \times C_1 \times C_o} = \sqrt{10^{-4,8} \times 0,350} = 2,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On vérifie bien l'hypothèse :

$$x_f \ll C_1$$

On obtient donc :

Espèce	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	H ₃ O ⁺
Concentration (mol · L ⁻¹)	0,35	2,4 · 10 ⁻³	2,4 · 10 ⁻³

On peut donc calculer le pH :

$$pH = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{C_o} \right) = 2,6$$

Enfin il faut vérifier que l'autoprotolyse de l'eau est bien négligeable. C'est le cas car pH < 6,5.
On valide donc l'état final proposé.

Ajout de soude

À la solution précédente est ajouté un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de soude (de concentration $C_2 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Après agitation, on obtient une solution (S2). On dispose de pastilles d'hydroxyde de sodium pur au laboratoire pour préparer la solution de soude.

- 9) Écrire un mode opératoire pour indiquer à un apprenti technicien comment préparer le volume V_2 de la solution de soude.

Il faut dissoudre la soude. On veut un volume de 100 mL donc il faut une masse :

$$m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] \times V_2 \times M_{\text{NaOH}}$$

On a donc :

$$m_{\text{NaOH}} = 1,00 \times 0,1 \times 39,99 = 4,0 \text{ g}$$

Le protocole est le suivant :

- Préparer un bain eau/glace, la dissolution est très exothermique.
- Introduire une masse de 4,0 g de soude dans une fiole de 100 mL et rincer le sabot de pesée avec un peu d'eau distillée.
- Remplir la fiole jaugée jusqu'à moitié de sa capacité en refroidissant avec le bain eau/glace.
- Agiter jusqu'à dissolution complète. Attendre le refroidissement.
- Remplir jusqu'au trait de jauge.
- Agiter encore une fois.

- 10) Quelle est la nouvelle concentration apportée d'acide acétique dans la solution, avant toute réaction ?

Il y a eu une dilution. On est passé d'un volume de 500 mL à 600 mL. On a donc les nouvelles concentrations obtenues par le calcul (sauf pour la soude) :

$$C' = \frac{V}{V + V_1} C$$

On a donc le tableau :

Espèce	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	H ₃ O ⁺
Concentration (mol · L ⁻¹)	0,29	2,0 · 10 ⁻³	2,0 · 10 ⁻³

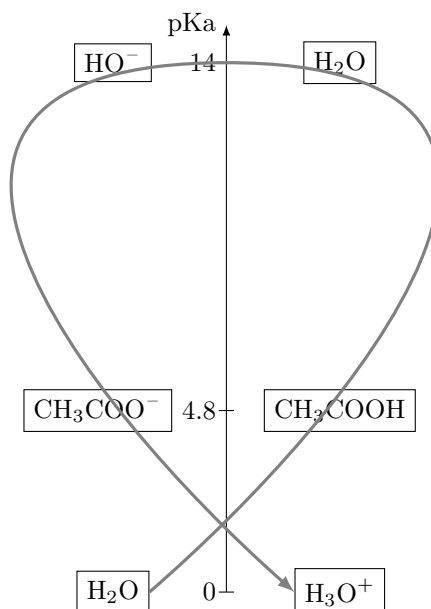
11) Quelle est la nature et la concentration des ions apportés par l'hydroxyde de sodium ?

On a la dilution :

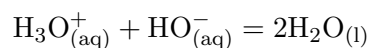
$$[\text{HO}^-]_S = \frac{V_2}{V + V_2} [\text{HO}^-]_F = 0,167 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

12) En utilisant la méthode de la réaction prépondérante, déterminer le pH à l'équilibre ainsi que la composition de la solution.

On commence avec le diagramme des pKa :



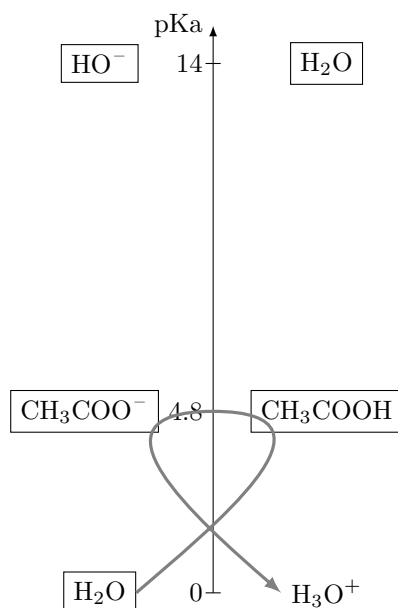
On identifie la RP1 :



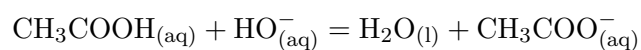
Il s'agit de la réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau. Sa constante vaut donc $K^o = 10^{14}$. C'est donc une RPQ. On trouve l'état d'avancement maximum :

Espèce	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	H ₃ O ⁺	HO ⁻
Concentration (mol · L ⁻¹)	0,29	2,0 × 10 ⁻³	0	0,165

On recommence un nouveau diagramme de pKa :



On identifie la RP2 :



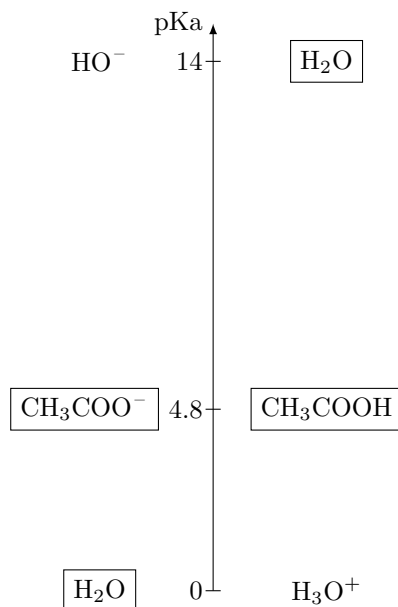
La constante vaut :

$$K^o = 10^{+|\Delta pKa|} = 10^{9,2}$$

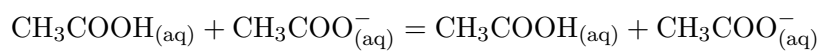
Il s'agit encore d'une RPQ. On a donc l'état d'avancement maximal suivant :

Espèce	CH ₃ COOH	CH ₃ COO ⁻	H ₃ O ⁺	HO ⁻
Concentration (mol · L ⁻¹)	0.125	0.167	0	0

On recommence un nouveau diagramme de pKa :



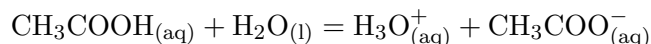
On identifie la RP3 :



La constante vaut $K^o = 1$. Il s'agit donc de l'équilibre de contrôle. Il ne modifie pas la composition de la solution. On peut donc calculer le pH :

$$pH = pKa + \log \left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right) = 4.9$$

On regarde alors la première réaction secondaire négligée :



Pour valider cette hypothèse on vérifie bien qu'on est dans le domaine de prédominance de CH_3COOH . Donc elle est validée. On valide donc le pH obtenu et la composition finale.

- 13) La solution (S2) est qualifiée de solution tampon. Quelles sont les propriétés d'une telle solution ?

On voit que les quantités d'acide acétique et de sa base conjuguée sont proches. Cela se remarque par :

$$pH \simeq pKa$$

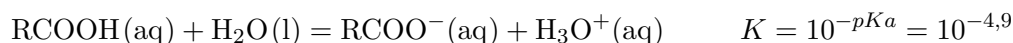
On sait que le pH d'une telle solution est amenée à varier peu lors d'un ajout modéré d'acide ou de base.

Exercice 13: pH et dilution



- 1) On considère une solution contenant de l'acide propanoïque ($pKa = 4,9$). Le pH de la solution est 2. Déterminer la concentration en acide et en base.

Imaginons que la solution a été obtenue à partir de l'acide pur en solution à la concentration C_o . C'est cohérent puisque c'est l'espèce prédominante. La réaction est :



On peut appliquer la loi d'action des masses :

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

On a de plus :

$$pH = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_o} \right) = 2$$

On en déduit :

$$x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut donc finalement trouver :

$$C_o = \frac{x_f^2}{KC_o} + x_f = 7,95 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Il faut que la solution soit très concentrée pour atteindre ce pH !

- 2) On dilue la solution précédente d'un facteur 10. Déterminer le pH final.

La concentration initiale en acide est alors :

$$C'_o = 0,795 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On résout alors la loi d'action des masses :

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

On peut simplifier avec l'hypothèse de faible avancement :

$$K = \frac{x_f'^2}{C_o'C^o}$$

On trouve :

$$x_f' = \sqrt{KC_o'C^o} = 3,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit donc :

$$pH = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^o}\right) = 2,49$$

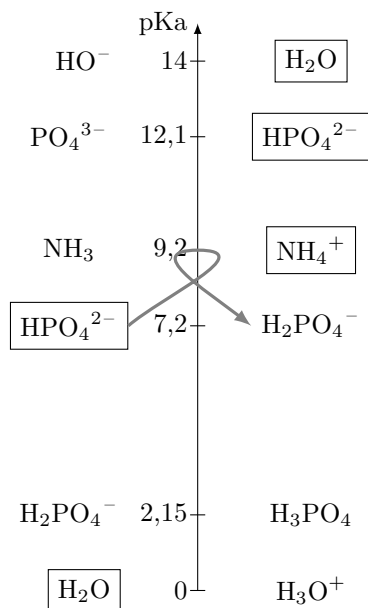
Exercice 14: Solutions d'ions phosphate et ammonium



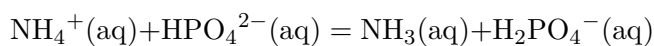
- 1) Déterminer le pH d'une solution d'hydrogénophosphate de sodium et d'ammonium $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On fait le bilan des espèces actives. Il y a deux espèces actives après dissociation de $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$, à savoir NH_4^+ et HPO_4^{2-} . On peut donc tracer le diagramme des pKa :

On trace le diagramme des pKa :



On trouve alors la réaction prépondérante à l'aide du gamma :



Le γ est indirect, on doit calculer la constante d'équilibre :

$$K = 10^{-|\Delta pKa|} = 10^{-2}$$

On peut donc écrire la loi d'action des masses :

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

La résolution à la calculatrice donne :

$$x_f = 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le bilan est donc

EF	NH_4^+	NH_3	H_3PO_4	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
C (mol · L ⁻¹)	0,0901	$9,09 \cdot 10^{-3}$	0	$9,09 \cdot 10^{-3}$	0,0901	0

On peut alors calculer le pH de deux façons différentes :

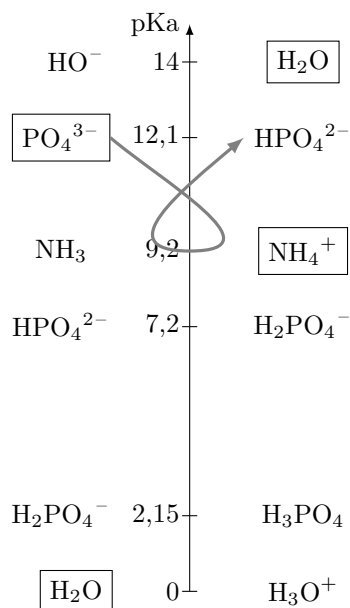
$$pH = pKa(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) = 8,2$$

$$pH = pKa(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) + \log\left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}\right) = 8,2$$

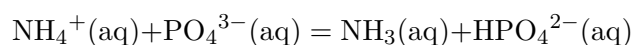
- 2) Même question pour une solution de phosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ de même concentration.

On fait le bilan des espèces actives. Il y a deux espèces actives après dissociation de $(\text{NH}_4)_3\text{HPO}_4$, à savoir NH_4^+ et PO_4^{3-} . Les concentrations respectives sont $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On peut donc tracer le diagramme des pKa :

On trace le diagramme des pKa :



On trouve alors la réaction prépondérante à l'aide du gamma :



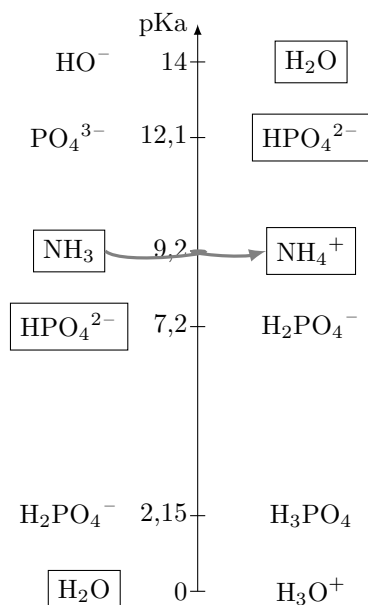
Le gamma est direct, cette réaction est supposée quantitative.

On a donc le bilan :

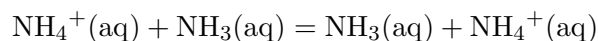
EF	NH_4^+	NH_3	H_3PO_4	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,2	0,1	0	0	0,1	0

On trace alors le nouveau diagramme des pKa :

On trace le diagramme des pKa :



On trouve alors la réaction prépondérante à l'aide du gamma :



La RP ne modifie pas la composition du système.

Le bilan est donc inchangé :

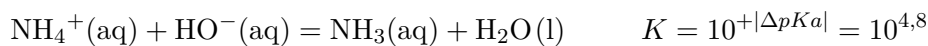
EF	NH_4^+	NH_3	H_3PO_4	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,2	0,1	0	0	0,1	0

On peut alors calculer le pH :

$$pH = pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \log \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) = 8,9$$

- 3) A cette dernière solution, on ajoute, sans dilution, une quantité n de soude solide jusqu'à ce que le pH de la solution soit égal à 9,5 ; calculer n pour un litre de solution.

Lors de l'ajout de soude, elle réagit avec le meilleur acide présent, c'est-à-dire NH_4^+ selon le diagramme des pK_a . On a donc la RP :



La réaction est donc supposée quantitative. On sait de plus que le pH final est de 8,9 soit un pH proche du pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. Il y a donc des quantités du même ordre de grandeur pour ces deux espèces. C'est donc la soude qui est limitante. On a donc le bilan :

EF	NH_4^+	NH_3	H_3PO_4	H_2PO_4^-	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
C (mol · L ⁻¹)	0,2 - nV	0,1 + nV	0	0	0,1	0

On a de plus :

$$pH = pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \log \left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) = pK_a + \log \left(\frac{[\text{NH}_3]_o + nV}{[\text{NH}_4^+]_o - nV} \right)$$

On en déduit :

$$\frac{[\text{NH}_3]_o + nV}{[\text{NH}_4^+]_o - nV} = 10^{pH - pK_a}$$

Et donc :

$$n = \frac{1}{V} \frac{10^{pH - pK_a} \times [\text{NH}_4^+]_o - [\text{NH}_3]_o}{1 + 10^{pH - pK_a}} = 0,099 \text{ mol}$$

Données :

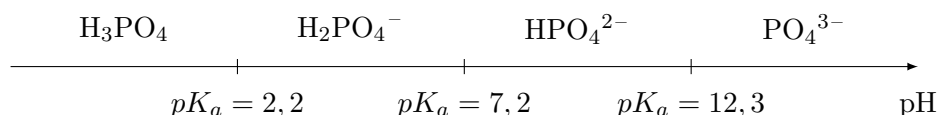
$$pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2 \quad pK_a(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,15; \quad pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2; \quad pK_a(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,1;$$

Exercice 15: Ajuster un pH



- 1) Déterminer la quantité de soude qu'il faut ajouter à 1 L de solution d'acide phosphorique à 1 mol · L⁻¹ pour obtenir une solution de pH égal à 7.

Le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique est :



On constate donc que pour $\text{pH} = 7$, ce sont les espèces H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} qu'il faut considérer. On a donc :

$$pH = pK_a(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) + \log \left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}\right)$$

On a par conservation de la matière, pour tout pH :

$$C_o = [[\text{H}_3\text{PO}_4]] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

Pour $\text{pH} = 7$, on peut approximer :

$$C_o \simeq [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}]$$

On a donc :

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C_o - [\text{HPO}_4^{2-}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}$$

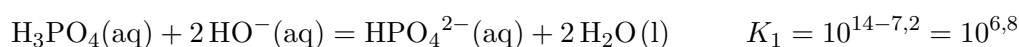
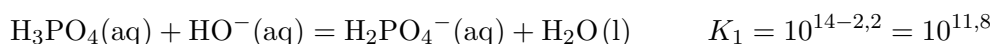
On en déduit :

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a} \frac{C_o}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} = 0,39 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Donc :

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,61 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Or initialement tout est sous forme H_3PO_4 . Pour obtenir H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} il faut donc faire les réactions :



Ces deux réactions sont quantitatives. Il faut un avancement $\xi_1 = 0,61 \text{ mol}$ pour la 1ère et un avancement $\xi_2 = 0,39 \text{ mol}$ pour la 2e. On a donc besoin d'une quantité totale en HO^- :

$$n_{\text{HO}^-} = \xi_1 + 2\xi_2 = 1,39 \text{ mol}$$

- 2) Quelles sont les propriétés de la solution obtenue si la soude utilisée n'est pas exagérément diluée ?

Il s'agit d'une solution contenant un acide et sa base quantité en quantité (quasi) équimolaire. C'est donc une solution tampon.

Les pKA successifs de H_3PO_4 valent 2,2 ; 7,2 et 12,3.

Exercice 16: Etude de l'acide chloroéthanoïque



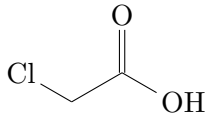
L'acide chloroéthanoïque est un acide dans l'eau de $\text{p}K_a$ égal à 2,8 à 25°C. On note C sa concentration initiale. On définit la constante de dissociation α par :

$$\alpha = \frac{\text{acide ayant réagi}}{\text{acide initial}}$$

- 1) De quel type d'acide s'agit-il ?

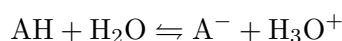
Il s'agit d'un acide faible. On le notera AH dans la suite et A^- sa base conjuguée.

- 2) A l'aide de la nomenclature, dessiner sa formule topologique.

La formule topologique de l'acide chloroéthanoïque est 

- 3) Écrire la réaction acido-basique qui a lieu et dresser le tableau d'avancement.

La réaction est :



On peut dresser le tableau d'avancement :

	AH	H ₂ O	A ⁻	H ₃ O ⁺
Etat initial	C	Excès	0	0
Avancement x	C - x	Excès	x	x
Etat final x_m	C - x_m	Excès	x_m	x_m

- 4) Exprimer la constante de dissociation α en fonction de C et x .

$$\alpha = \frac{\text{acide ayant réagi}}{\text{acide initial}} = \frac{x}{C}$$

- 5) Exprimer la constante d'acidité K_a en fonction de α et C. Calculer α pour C = 0,1 mol · L⁻¹, 0,01 mol · L⁻¹ et 0,001 mol · L⁻¹.

On a à l'équilibre :

$$K_a = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \times a_{\text{A}^-}}{a_{\text{AH}} \times a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\xi_m^2}{(C - \xi_m) \times C^o} = \frac{C\alpha^2}{(1 - \alpha)C^o}$$

On a donc établi une équation dont les solutions sont pour les concentrations respectives demandées : 0,12, 0,33, 0,70. On observe que plus l'acide est dilué, plus il est dissocié donc plus il se comporte comme un acide fort.

- 6) Dans le cas d'un acide fort, à quelle valeur de α on peut s'attendre ?

On s'attend à $\alpha = 1$. En effet, un acide fort réagit complètement dans l'eau et donc est complètement dissocié.

Exercice 17: Détermination d'un pKa par spectrophotométrie



On étudie le couple méthylphénylammonium/méthylphénylamine noté RNH₃⁺/RNH₂. On procède avec une étude spectrophotométrique. Pour ce faire, on introduit une quantité C_o d'acide et on ajoute de la soude pour modifier le pH. On mesure l'absorbance de la solution à 255 nm pour les différentes valeurs de pH. Les deux espèces RNH₃⁺/RNH₂ absorbent. On obtient les résultats suivants :

pH	1,1	1,9	2,4	3,2	4,2	4,9	5,4	6,3	8,0	8,6	9,1
A	0,150	0,150	0,158	0,21	0,508	1,02	1,3	1,520	1,55	1,560	1,560

- 1) On note respectivement A_A et A_B l'absorbance où seul l'acide, resp. la base, est présent(e) à la concentration initiale C_o . Exprimer A_A et A_B et préciser leur valeur.

On a :

$$A_A = \epsilon_A l C_o$$

$$A_B = \epsilon_B l C_o$$

On a de plus par conservation de la matière pour tout pH :

$$C_o = [A] + [B]$$

En milieu très acide, on peut faire l'approximation :

$$[A] \simeq C_o$$

Donc :

$$A_A \simeq A_{pH=1} = 0,150$$

De même, en milieu très basique, on peut faire l'approximation :

$$[B] \simeq C_o$$

Donc :

$$A_B \simeq A_{pH=9} = 1,560$$

2) Montrer la relation :

$$pH = pKa - \log \left(\frac{A_B - A}{A - A_A} \right)$$

Pour tout pH, on a :

$$A = \epsilon_A l[A] + \epsilon_B l[B]$$

On a donc :

$$\begin{aligned} \frac{A_B - A}{A - A_A} &= \frac{\epsilon_B C_o - \epsilon_A l[A] - \epsilon_B l[B]}{\epsilon_A l[A] + \epsilon_B l[B] - \epsilon_A l C_o} \\ &= \frac{\epsilon_B (C_o - [B]) - \epsilon_A l[A]}{(\epsilon_B [B] - \epsilon_A (C_o - [A]))} \\ &= \frac{(\epsilon_B - \epsilon_A)[A]}{(\epsilon_B - \epsilon_A)[B]} \\ &= \frac{[A]}{[B]} \end{aligned}$$

Or on sait que :

$$pH = pKa + \log \left(\frac{[B]}{[A]} \right)$$

On en déduit bien :

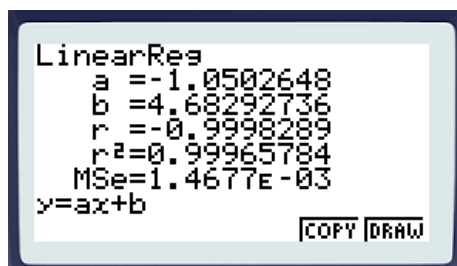
$$pH = pKa - \log \left(\frac{A_B - A}{A - A_A} \right)$$

3) En déduire la valeur de pKa du couple étudié.

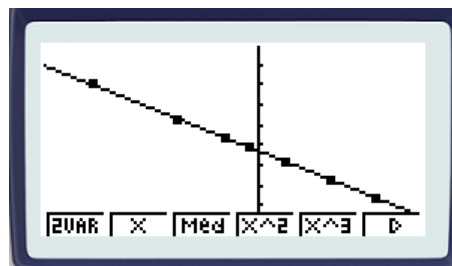
On trace la régression linéaire $pH = f(\log \left(\frac{A_B - A}{A - A_A} \right))$. Pour cela, on calcule les valeurs :

pH	1,1	1,9	2,4	3,2	4,2	4,9	5,4	6,3	8,0	8,6	9,1
A	0,150	0,150	0,158	0,21	0,508	1,02	1,3	1,520	1,55	1,560	1,560
$\log \left(\frac{A_B - A}{A - A_A} \right)$	2,24	1,35	0,468	-0,207	-0,645	-1,53	-2,15				

On ne prend pas en compte les 2 valeurs à chaque extrême. On obtient :



(a) La régression



(b) La superposition

On valide donc la régression. On trouve :

$$pKa = 4,7$$

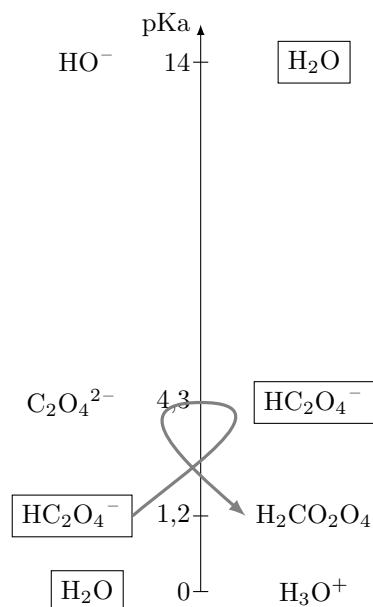
Exercice 18: Ampholytes acides



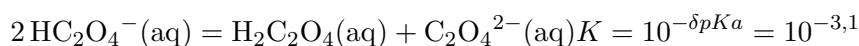
On parle d'ampholyte "acide" lorsque la première acidité concernée a un pK_{a1} relativement faible. Soit une solution d'hydrogénooxalate de sodium NaHC_2O_4 à une concentration C quelconque. Les deux pK_a associés sont 1,2 et 4,3.

1) Montrer que : $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$

On trace le diagramme des pK_a :



La RP est donc :



On peut en déduire par simple utilisation d'un tableau d'avancement :

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

2) En déduire la relation :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

On peut exprimer le pH à l'aide de deux couples différents :

$$pH = pK_{a1} + \log \left(\frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \right)$$

$$pH = pK_{a2} + \log \left(\frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} \right)$$

On a donc par addition :

$$2pH = pK_{a1} + pK_{a2} + \log \left(\frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \right)$$

On en déduit la relation voulue à l'aide de la question 1.

3) Calculer le pH pour $C = 1, 0; 1, 0 \cdot 10^{-1}; 1, 0 \cdot 10^{-2}; 1, 0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On voit que la formule ne dépend pas de la concentration initiale. On attends donc pour toutes ces solutions :

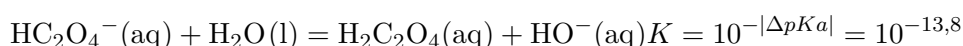
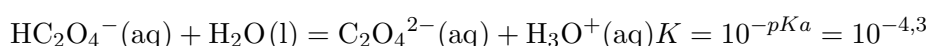
$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = 2,75$$

4) On mesure les pH des solutions précédentes :

C (mol · L ⁻¹)	1,0	1,0 · 10 ⁻¹	1,0 · 10 ⁻²	1,0 · 10 ⁻³
pH	2,8	2,9	3,2	3,7

Identifier la réaction qui a été négligée et en déduire les conditions d'application de la formule de la question précédente.

La première réaction négligée est celle de plus grand K, après la RP. Il y a deux réactions que l'on peut écrire :



La réaction négligée est donc à l'évidence la 1^{re} (notée RPS pour réaction prépondérante secondaire). On peut faire un tableau simultané pour la RP et la réaction RPS. Notons x l'avancement volumique de la RP et h l'avancement volumique de la RPS.

Bilan	HC ₂ O ₄ ⁻	H ₂ C ₂ O ₄	C ₂ O ₄ ²⁻	H ₃ O ⁺
RP	C- x	x	x	0
RPS	C-h	0	y	h
Total	C-x-h	x	x+h	h

On a en supposant les réactions peu avancées :

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = C - x - h \simeq C$$

Or on a :

$$K_{a1} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \simeq \frac{Ch}{x}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} \simeq \frac{(x+h)h}{C}$$

On a donc :

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{Ch(x+h)h}{Cx} = \frac{h^2(x+h)}{x} = h^2 \left(1 + \frac{h}{x}\right)$$

On sait de plus :

$$\frac{h}{x} = \frac{K_{a1}}{C}$$

On a donc finalement :

$$K_{a1}K_{a2} = h^2 \left(1 + \frac{K_{a1}}{C}\right)$$

Autrement dit :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2} + \log(1 + \frac{K_{a1}}{C}))$$

Il faut donc :

$$\frac{K_{a1}}{C} \ll 1$$

Exercice 19: Étude de la glycine



La glycine ($M = 75,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est un acide aminé dont le nom en nomenclature officiel est acide aminoéthanoïque. Les deux pK_a associés aux fonctions amine et acide carboxylique sont 2,3 et 9,6.

- 1) Attribuer chaque pKa à la fonction associée.

On sait que les couples acide carboxylique/carboxylate ont des pKa proches de 5 et les couples ammonium/amine proches de 9. Donc le pKa de 2,3 correspond à la fonction acide carboxylique et le pKa de 9,6 à la fonction amine.

- 2) Représenter un diagramme de prédominance surposé pour les deux fonctions étudiées. En déduire les trois formes existantes de la glycine dans l'eau. Préciser leur représentation topologique.

Le diagramme de prédominance surposé associé à la glycine est :

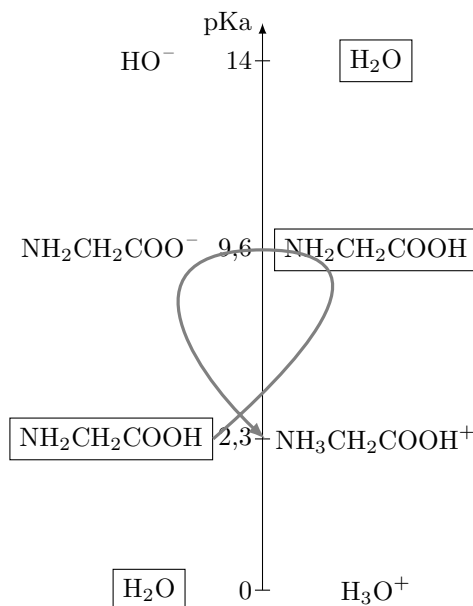


- 3) On dissout 1,50 g de glycine dans 100,0 mL d'eau. Écrire la (les) forme(s) prédominante(s) de la glycine dans cette solution, notée A, et calculer le pH de la solution A.

La dissolution de la glycine amène à une concentration initiale :

$$C_o = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On trace le diagramme des pKa :



On trouve alors la réaction prépondérante à l'aide du gamma :



Le γ est indirect, il s'agit de l'équilibre de contrôle. On applique alors la loi d'action des masses :

$$K = \frac{[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+][\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]^2} = \frac{x_f^2}{(C_o - x_f)^2}$$

Au vu de la constante de réaction, on peut supposer la réaction comme peu avancée. On a donc :

$$K \simeq \frac{x_f^2}{C_o^2}$$

Ainsi :

$$x_f = C_o \sqrt{K} = 4,48 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc l'état final suivant :

EF	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
C (mol · L ⁻¹)	0,2	$4,48 \cdot 10^{-5}$	$4,48 \cdot 10^{-5}$

On peut donc calculer le pH avec deux formules :

$$pH = pK_a(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+/\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) + \log \left(\frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]}{[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+]} \right) = 5,9$$

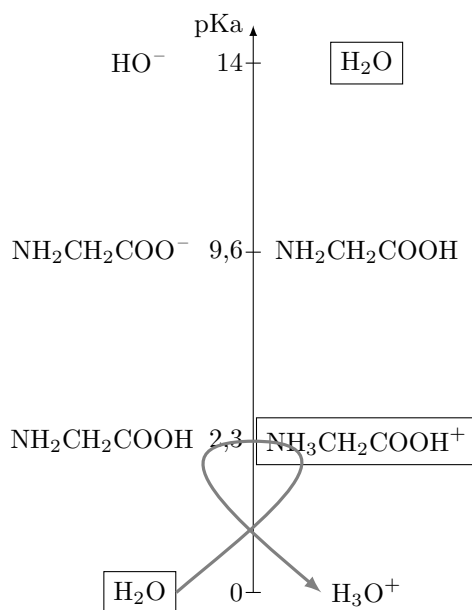
$$pH = pK_a(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}/\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-) + \log \left(\frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]} \right) = 5,9$$

- 4) On dissout 2,23 g de chlorhydrate de glycine $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+ ; \text{Cl}^- ; \text{H}_2\text{O}$ ($M = 111,53 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 100,0 mL d'eau. Calculer le pH de cette solution notée B.

La dissolution du chlorhydrate de glycine amène à une concentration initiale en $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+$:

$$C'_o = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = C_o$$

On trace le diagramme des pKa :



On trouve alors la réaction prépondérante à l'aide du gamma :



Le γ est indirect, il s'agit de l'équilibre de contrôle. On applique alors la loi d'action des masses :

$$K = \frac{[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]} = \frac{x_f^2}{(C_o - x_f)C_o}$$

La résolution à la calculatrice permet de trouver :

$$x_f = 2,92 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc l'état final suivant :

EF	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	H_3O^+
C (mol · L ⁻¹)	0,17	$2,92 \cdot 10^{-2}$	$2,92 \cdot 10^{-2}$

On peut donc calculer le pH avec deux formules :

$$pH = pK_a(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+/\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) + \log \left(\frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]}{[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+]} \right) = 1,5$$

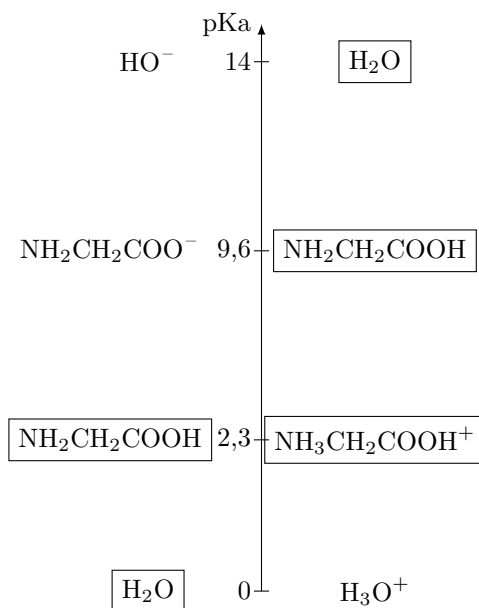
$$pH = -\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[C^o]} \right) = 1,5$$

- 5) On mélange les deux solutions précédentes A et B pour obtenir la solution C. Calculer le pH de C.

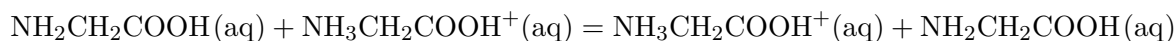
Le plus simple est de considérer comme état initial la solution obtenue à partir des deux états initiaux des solutions A et B. On a donc dans la solution C, en prenant en compte la dilution par 2 :

EF	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	H_3O^+
C (mol · L ⁻¹)	0,1	0,1	0	0

On peut ensuite établir le diagramme des pKa :



La réaction prépondérante est donc :



La réaction ne change pas la composition du système. On conserve donc le bilan :

EF	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	H_3O^+
C (mol · L ⁻¹)	0,1	0,1	0	0

On peut donc calculer le pH par :

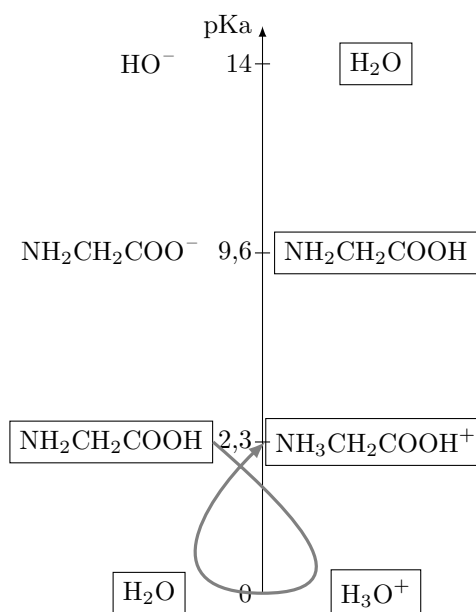
$$pH = pK_a(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+/\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) + \log \left(\frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]}{[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+]} \right) = 2,3$$

- 6) Dans la solution C, on introduit, sans variation de volume, $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ions H_3O^+ . Calculer le nouveau pH après cet ajout. Commenter ce résultat.

Le bilan initial est alors :

EF	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	H_3O^+
C (mol · L ⁻¹)	0,1	0,1	0	0,025

On peut établir le diagramme des pKa :



La réaction prépondérante est alors :



La réaction est alors quantitative et H_3O^+ est limitant. On obtient l'état final :

EF	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	H_3O^+
C (mol · L ⁻¹)	0,075	0,125	0	0

On peut donc calculer le pH par :

$$pH = pK_a(\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+/\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) + \log \left(\frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]}{[\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+]} \right) = 2,1$$

Le pH a peu varié, c'est le rôle d'une solution tampon.

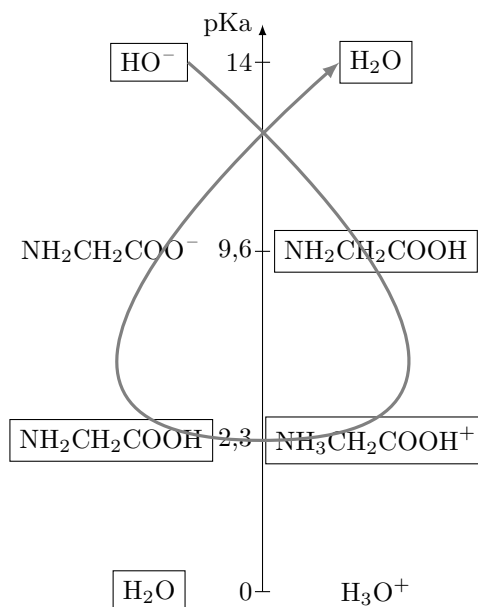
- 7) À la solution C, on ajoute 4,0 mL de soude à $10,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour obtenir la solution D.

- a) Déterminer la composition à l'état final et calculer le pH de cette solution.

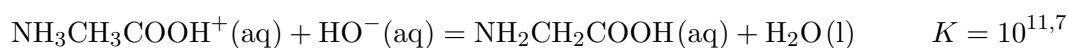
On négligera le phénomène de dilution par la soude (200 mL vs 204 mL). On a donc comme état initial :

EF	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	HO^-
C (mol · L ⁻¹)	0,1	0,1	0	0,2

On peut tracer le diagramme des pKa :



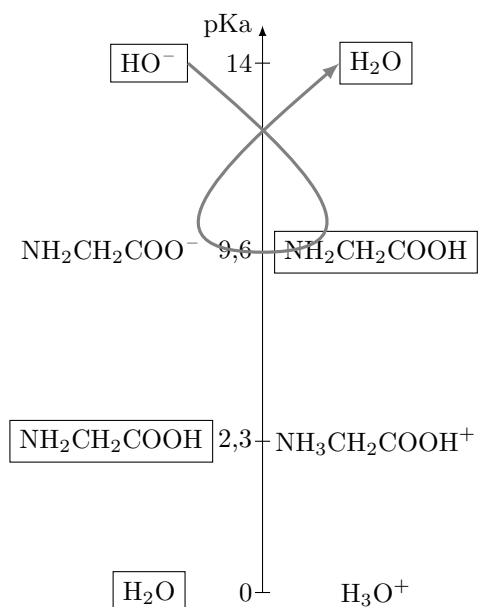
La réaction prépondérante est donc :



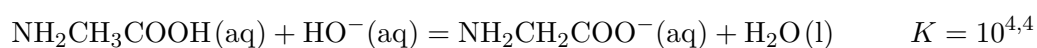
La réaction est supposée quantitative et le réactif limitant est $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+$. La composition à l'état final est donc :

EF	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	HO^-
C (mol · L ⁻¹)	0	0,2	0	0,1

On peut tracer le diagramme des pKa :



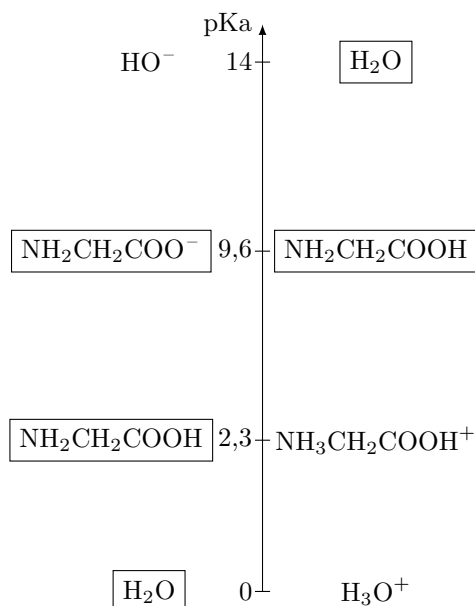
La réaction prépondérante est donc :



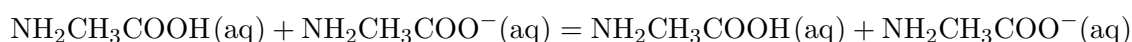
La réaction est supposée quantitative et le réactif limitant est HO^- . La composition à l'état final est donc :

EF	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	HO^-
C (mol · L ⁻¹)	0	0,1	0,1	0

On peut tracer le diagramme des pKa :



La réaction prépondérante est donc :



La réaction ne modifie pas la composition à l'état final. La composition à l'état final est donc :

EF	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+$	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$	HO^-
C (mol · L ⁻¹)	0	0,075	0,125	0

$$pH = pK_a(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}/\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-) + \log \left(\frac{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-]}{[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]} \right) = 9,6$$

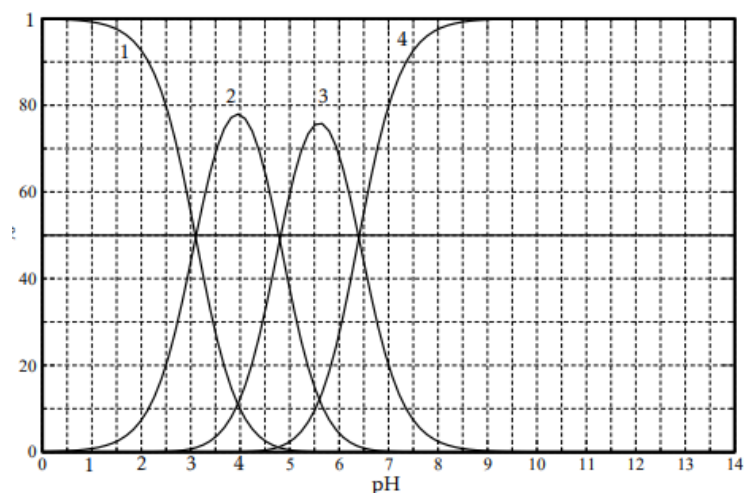
b) Cette solution présente-t-elle les propriétés d'une solution tampon ?

Il s'agit bien d'une solution tampon car elle est composée d'un mélange d'un acide et de sa base conjuguée à la même concentration (ou presque). Cette solution tampon n'est pas au même pH que la précédente.

Exercice 20: Etude de l'acide citrique



L'acide citrique, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ est un triacide noté H_3A par la suite. On donne ci-dessous son diagramme de distribution.



- 1) Quels sont les différents couples acido-basiques associés à l'acide citrique ?

On a les couples $\text{H}_3\text{A}/\text{H}_2\text{A}^-$; $\text{H}_2\text{A}^-/\text{HA}^{2-}$ et $\text{HA}^{2-}/\text{A}^{3-}$.

- 2) Associer chacune des courbes du diagramme à une espèce acido-basique.

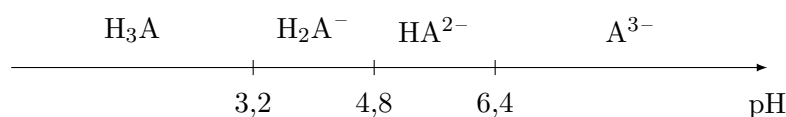
On sait que plus on est en pH faible, les acides sont concentrés. Donc on associe les courbes 1, 2, 3 et 4 aux espèces respectives H_3A , H_2A^- , HA^{2-} et A^{3-} .

- 3) En déduire les constantes pK_{a_i} relatives aux trois couples. Tracer le diagramme de prédominance associé aux espèces acide-base étudiées.

On lit les pK_a aux intersections entre les courbes d'espèces consécutives. On lit donc :

$$pK_{a1} = 3,2 \quad pK_{a2} = 4,8 \quad pK_{a3} = 6,4$$

Le diagramme de prédominance est :



- 4) Déterminer également ce que doit être le pH à l'intersection des courbes 1 et 3.

A l'intersection des courbes 1 et 3, il y a en solution les espèces H_3A , H_2A^- et HA^{2-} . Elles sont en équilibre. On peut donc écrire d'une part :

$$pH = pK_{a1} + \log \left(\frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]} \right)$$

Et d'autre part :

$$pH = pK_{a2} + \log \left(\frac{[\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}^-]} \right)$$

On a donc :

$$2pH = pK_{a1} + pK_{a2} + \log \left(\frac{[\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{A}]} \right)$$

Or à l'intersection :

$$[\text{HA}^{2-}] = [\text{H}_3\text{A}]$$

Finalement :

$$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = 4,0$$

- 5) On prépare un volume $V = 250,0$ mL de solution en dissolvant 1,05 g d'acide citrique monohydraté $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$.

a) Calculer la concentration c de la solution.

Il y a une quantité de matière :

$$n_{Acide} = \frac{m_{Acide}}{M_{Acide}} = \frac{1,05}{6 \times 12 + 10 \times 1 + 8 \times 16} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

La concentration vaut donc :

$$C_{tot} = \frac{n_{Acide}}{V} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- b) Déterminer approximativement, à partir de c et du diagramme de distribution la composition du mélange à $pH = 4,5$.

Pour $pH=4,5$, on détermine graphiquement les pourcentages en présence :

$$\%_{H_3A} \simeq 2 \quad \%_{H_2A^-} \simeq 61 \quad \%_{HA^{2-}} \simeq 36 \quad \%_{A^{3-}} \simeq 1$$

On en déduit les concentrations par la formule :

$$[A_i] = \frac{\%_{i}}{100} \times C_{tot}$$

Et donc :

$$[H_3A] \simeq 4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[H_2A^-] \simeq 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[HA^{2-}] \simeq 7,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[A^{3-}] \simeq 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 6) Déterminer les équations $\% = f(pH)$ des différentes formes de $C_6H_8O_7$ représentées sur la courbe.

Notons $h = [H_3O^+]$. On peut ensuite écrire les constantes de réactions :

$$K_{a1} = \frac{[H_2A^-] \times h}{[A_3H]}$$

$$K_{a2} = \frac{[HA^{2-}] \times h}{[H_2A^-]}$$

$$K_{a3} = \frac{[A^{3-}] \times h}{[HA^{2-}]}$$

On a de plus par conservation de la matière :

$$C_{tot} = [A_3H] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}]$$

On a quatre équations pour quatre inconnues, on sait donc que l'on peut démarrer la résolution mathématique. Déterminons alors $[A_3H]$. On peut factoriser :

$$C_{tot} = [A_3H] \left(1 + \frac{[H_2A^-]}{[A_3H]} + \frac{[HA^{2-}]}{[A_3H]} + \frac{[A^{3-}]}{[A_3H]} \right)$$

On peut exprimer les quotients avec des définitions des K_a :

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{A}_3\text{H}]} = \frac{h}{K_{a1}}$$

$$\frac{[\text{HA}^{2-}]}{[\text{A}_3\text{H}]} = \frac{h^2}{K_{a1} \times K_{a2}}$$

$$\frac{[\text{A}^{3-}]}{[\text{A}_3\text{H}]} = \frac{h^3}{K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}}$$

On a donc finalement :

$$C_{tot} = [\text{H}_3\text{A}] \left(1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1} \times K_{a2}}{h^2} + \frac{K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}}{h^3} \right)$$

Or $h = 10^{-pH}$. On a donc :

$$\%_{\text{H}_3\text{A}} = \frac{[\text{A}_3\text{H}]}{C_{tot}} \times 100 = \frac{100}{1 + \frac{K_{a1}}{10^{-pH}} + \frac{K_{a1} \times K_{a2}}{10^{-2pH}} + \frac{K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}}{10^{-3pH}}}$$

De même on trouve de manière analogue :

$$\%_{\text{H}_2\text{A}^-} = \frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{C_{tot}} \times 100 = \frac{100}{\frac{10^{-pH}}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{10^{-pH}} + \frac{K_{a2} \times K_{a3}}{10^{-2pH}}}$$

$$\%_{\text{HA}^{2-}} = \frac{[\text{HA}^{2-}]}{C_{tot}} \times 100 = \frac{100}{\frac{10^{-2pH}}{K_{a1} \times K_{a2}} + \frac{10^{-pH}}{K_{a2}} + 1 + \frac{K_{a3}}{10^{-pH}}}$$

$$\%_{\text{A}^{3-}} = \frac{[\text{A}^{3-}]}{C_{tot}} \times 100 = \frac{100}{\frac{10^{-3pH}}{K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3}} + \frac{10^{-2pH}}{K_{a2} \times K_{a3}} + \frac{10^{-pH}}{K_{a3}} + 1}$$