

TB 1	Chapitre C2.2	Réactions acide-bases
Correction exos		

Exercice 1 : Domaines de prédominance

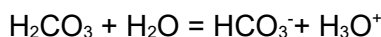
1. Soit les espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} . Précisez leur nature acide ou basique. Y a-t-il un ampholyte ?

2. Attribuer les pK_a aux couples correspondants : $pK_{a,1} = 6,4$ et $pK_{a,2} = 10,3$

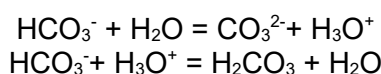
3. L'EDTA est un tétra acide noté H_4Y dont les 4 pK_a valent respectivement 2,0 – 2,8 – 6,2 – 10,3, tracer sur une échelle de pH les domaines de prédominance correspondants.

4. Définir les domaines où les espèces sont majoritaires (faire la démonstration dans un cas).

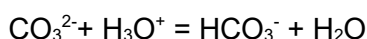
1. H_2CO_3 est un acide (donneur de protons) selon la réaction :



HCO_3^- est à la fois acide et base (accepteur et donneur de protons) : ampholytes, selon les réactions



CO_3^{2-} est une base (accepteur de protons) selon la réaction :

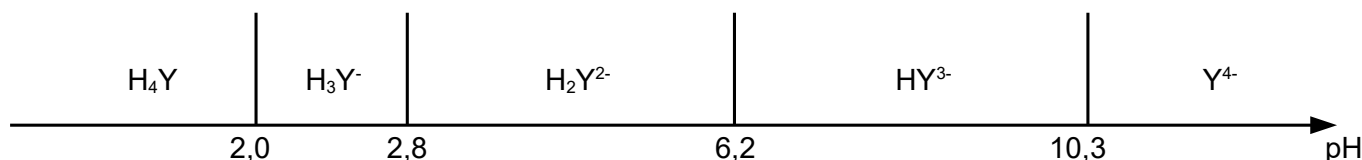


2. L'espèce la plus acide est celle qui possède le plus de protons (ici le H_2CO_3), elle a donc le pK_a le plus petit, ainsi :

$$pK_a (H_2CO_3/HCO_3^-) = 6,4$$

$$pK_a (HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$$

3. Sur l'échelle de pH les domaines de prédominances sont délimités par les pK_a successifs. A gauche on retrouve les espèces les plus acides (le plus de protons) et à droites celle avec le moins de protons.



4. Les espèces sont majoritaires lorsqu'une des espèces a une concentration dix fois supérieure aux autres. On peut modéliser cela par l'inégalité suivante :

Si on prend H_4Y est majoritaire : $[H_4Y] > 10 \cdot [H_3Y^-]$

$$\text{Ainsi : } 1 < 10 \cdot \frac{[H_3Y^-]}{[H_4Y]}$$

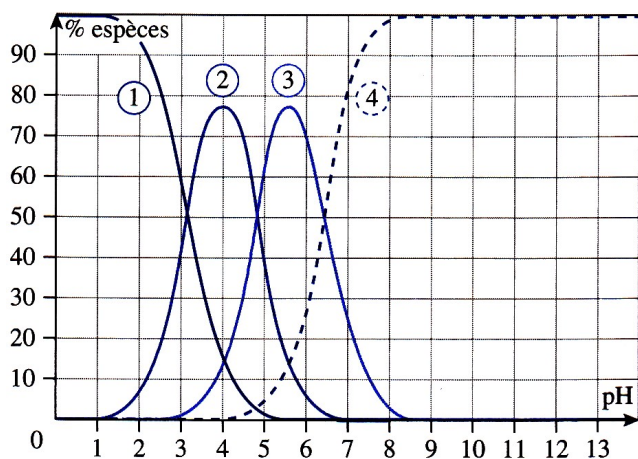
$$\text{Soit en multipliant par } [H_3O^+] : [H_3O^+] < 10 \cdot \frac{[H_3Y^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_4Y]}$$

$$\text{En passant au pH : } pH < -\log(10) \cdot pK_a$$

$$\text{Finalement : } pH < pK_a - 1$$

→ Les domaines où les espèces sont majoritaires sont les domaines où $pH < pK_a - 1$ ou $pH > pK_a + 1$.

Exercice 2 : Diagramme de distribution de l'acide citrique



L'acide citrique est un triacide organique de formule $C_6H_8O_7$ et noté AH_3 . Le diagramme de distribution des espèces est indiqué en fonction du pH : les courbes représentent les pourcentages de chacune des espèces lorsque le pH varie.

1. Identifier l'espèce correspondant à chaque des courbes

2. En déduire les constantes pK_a relatives aux couples acido-basiques, en déduire le lien avec les diagrammes de prédominance.

3. On dissout 1,05 g d'acide citrique mono-hydraté $C_6H_8O_7 \cdot H_2O_{(s)}$ dans un volume de 250 mL d'eau. Déterminer à l'aide du diagramme de distribution la composition de la solution à $pH = 6$.

1.

La courbe (1) (pH faible) correspond à l'espèce la plus acide : soit AH_3

La courbe (2) (pH moyen/faible) correspond à l'espèce acide suivante : soit AH_2^-

La courbe (3) (pH moyen/grand) correspond à l'espèce acide suivante : soit AH^-

La courbe (4) (pH grand) correspond à l'espèce la plus basique : soit A^{3-}

2. Comme vu dans le cours, à l'intersection de deux courbes **successives** on retrouve la valeur du pK_a , en effet à l'intersection des courbes $[AH_3] = [AH_2^-]$ donc :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[AH_2^-]}{[AH_3]}\right) = pK_a$$

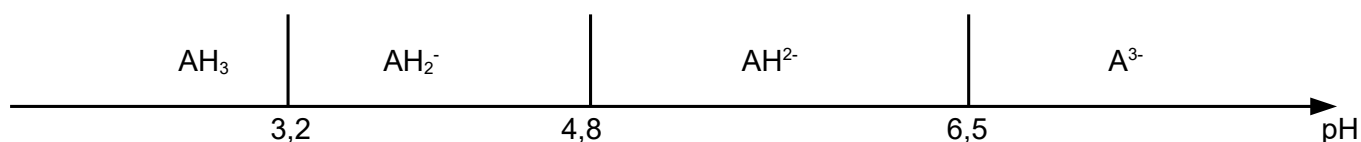
On retrouve donc les valeurs des pK_a suivants :

$$pK_a (AH_3/AH_2^-) = 3,2$$

$$pK_a (AH_2^-/AH^-) = 4,8$$

$$pK_a (AH^-/A^{3-}) = 6,5$$

On peut voir qu'entre ces valeurs une seule espèce est prédominante, et on retrouve les valeurs des frontières du diagramme avec ces valeurs. Ainsi on obtiendrait le diagramme de prédominance suivant :



3. On regarde dans le diagramme pour $pH = 6$ quelle est la proportion de chaque espèce du mélange, on retrouve :

$$x(A^{3-}) = 25 \%$$

$$x(AH^-) = 70 \%$$

$$x(AH_2^-) = 5 \%$$

On va retrouver les concentrations, pour cela on passe par la quantité de matière d'abord : $n_{tot} = \frac{m_{tot}}{M}$

$$\text{Puis : } C_{tot} = \frac{n_{tot}}{V} = \frac{m_{tot}}{V \cdot M} = \frac{1,05}{0,250 \cdot (12 \times 6 + 10 \times 1 + 8 \times 16)} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Finalement comme $[A^{3-}] = x(A^{3-}) \cdot C_{tot}$ on obtient :

$$[A^{3-}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$[AH^-] = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[AH_2^-] = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

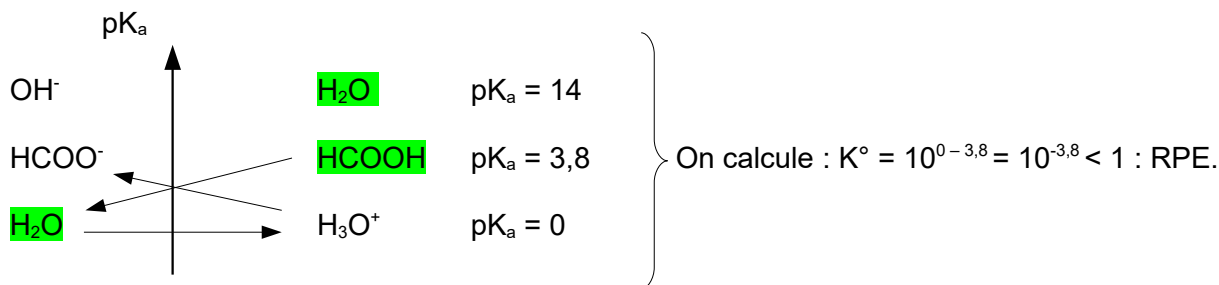
Exercice 3 : Calculs de pH

1. Calculer le pH d'une solution d'acide méthanoïque (HCOOH) dont la concentration est $C = 4,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$
2. Calculer le pH d'une solution de nitrite de sodium (NaNO_2) dont la concentration est $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.
3. Calculer le pH d'une solution d'hydrogénotartrate de potassium (KAH) dont la concentration est $C = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

Donnée : $\text{p}K_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$; $\text{p}K_a(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$; $\text{p}K_a(\text{AH}_2/\text{AH}^-) = 3,0$; $\text{p}K_a(\text{AH}^-/\text{A}^{2-}) = 4,3$

1. * Système initial :

$[\text{HCOOH}] = 4,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$



C (mol/L)	HCOOH	+	H_2O	=	H_3O^+	+	HCOO^-
E_i	$4,0 \cdot 10^{-1}$		excès		0		0
E_f	$4,0 \cdot 10^{-1} - x$		excès		x		x

A l'équilibre (loi de Guldberg et Waage) on a : $K^\circ = Q_{r,\text{éq}}$

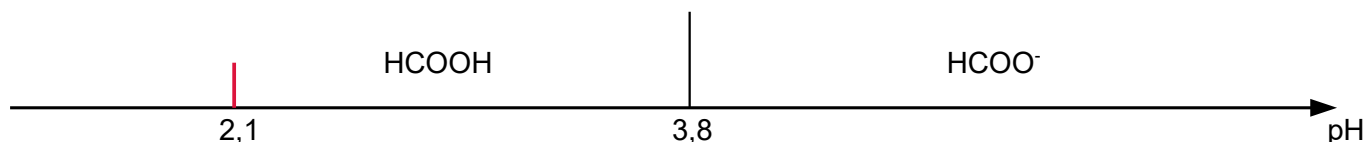
Soit $K^\circ = 10^{-3,8} = \frac{x^2}{(4,0 \cdot 10^{-1} - x)}$ → Numériquement on trouve : $x = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

* Finalement :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 $[\text{HCOOH}] = 4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$

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

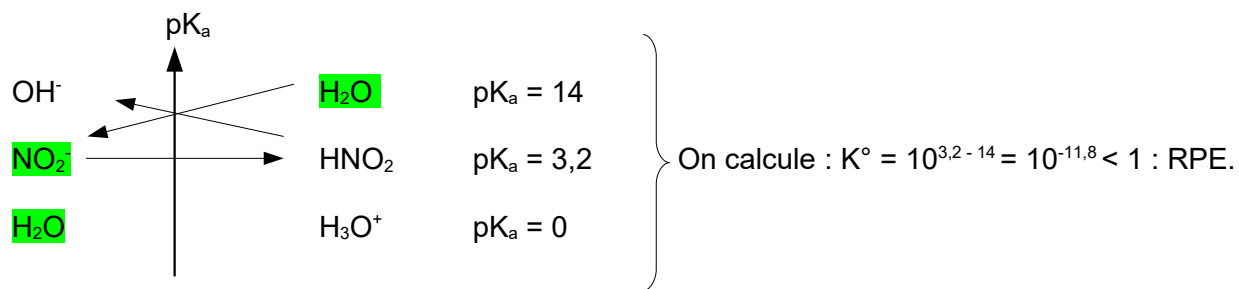
*Vérification : On trace le diagramme de prédominance



A $\text{pH} = 2,1$, on vérifie qu'on a bien $[\text{HCOOH}] > [\text{HCOO}^-]$. C'est le bien le cas.

2. * Système initial :

$$[\text{NO}_2^-] = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$



C (mol/L)	NO_2^-	+	H_2O	=	OH^-	+	HNO_2
E_i	$1,0 \cdot 10^{-1}$		excès		0		0
E_f	$1,0 \cdot 10^{-1} - x$		excès		x		x

A l'équilibre (loi de Guldberg et Waage) on a : $K^\circ = Q_{r,\text{éq}}$

$$\text{Soit } K^\circ = 10^{-11,8} = \frac{x^2}{(1,0 \cdot 10^{-1} - x)} \quad \rightarrow \text{Numériquement on trouve : } x = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

* Finalement :

$$[\text{OH}^-] = [\text{HNO}_2] = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NO}_2^-] = 4,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

$$\text{Soit } \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log(K_e/[\text{OH}^-]) = 8,1$$

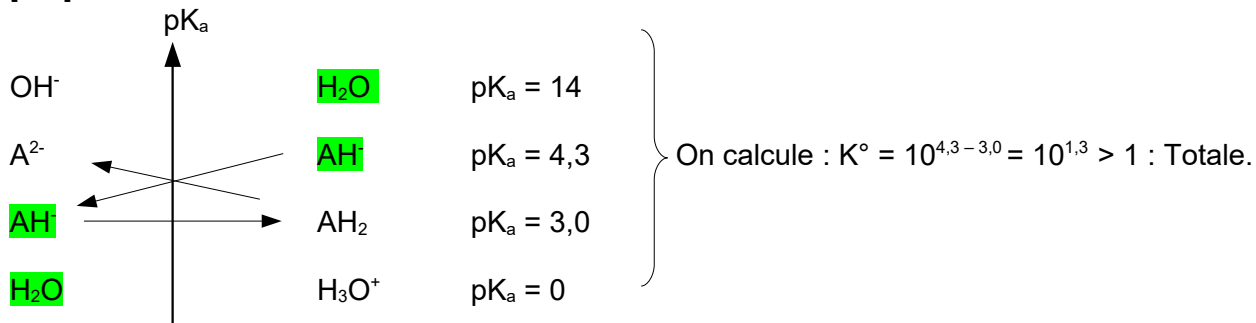
*Vérification : On trace le diagramme de prédominance



A $\text{pH} = 8,1$, on vérifie qu'on a bien $[\text{NO}_2^-] > [\text{HNO}_2]$. C'est le bien le cas.

3. * Système initial :

$$[AH^-] = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$$

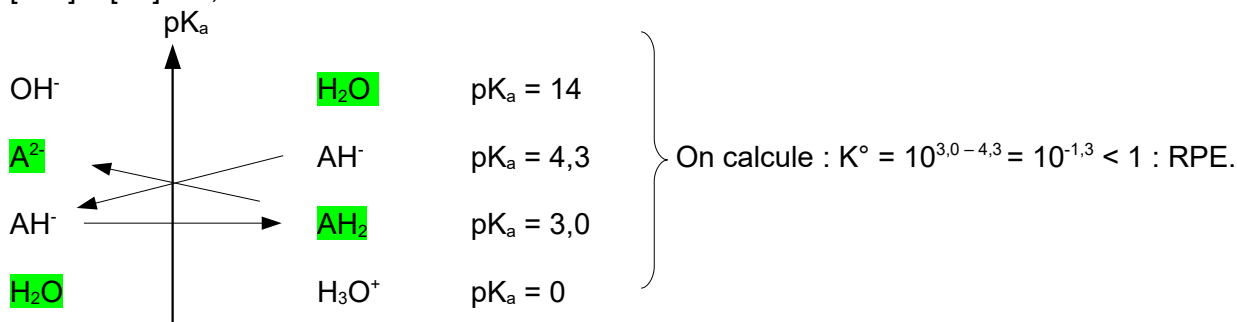


C (mol/L)	$2 AH^-$	=	AH_2	+	A^{2-}
E_i	$1,0 \cdot 10^{-1}$		0		0
E_f	$1,0 \cdot 10^{-1} - 2x$		x		x
E_{totale}	0		$5,0 \cdot 10^{-2}$		$5,0 \cdot 10^{-2}$

Réaction totale, tout le réactif limitant est consommé.

* Nouveau système :

$$[AH_2] = [A^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$



C (mol/L)	AH_2	+	A^{2-}	=	$2 AH^-$
E_i	$5,0 \cdot 10^{-2}$		$5,0 \cdot 10^{-2}$		0
E_f	$5,0 \cdot 10^{-2} - x$		$5,0 \cdot 10^{-2} - x$		2 x

A l'équilibre (loi de Guldberg et Waage) on a : $K^\circ = Q_{r,eq}$

$$\text{Soit } K^\circ = 10^{-1,3} = \frac{(2x)^2}{(5,0 \cdot 10^{-2} - x)^2} \rightarrow \text{Numériquement on trouve : } x = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[AH_2] = [A^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[AH^-] = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{Soit } pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^{2-}]}{[AH^-]}\right) = 3,6$$

*Vérification : On trace le diagramme de prédominance



A $pH = 3,6$, on vérifie qu'on a bien $[AH^-] > [AH_2]$ et $[AH^-] > [A^{2-}]$. C'est le bien le cas.

Exercice 4 : Mélange de monoacide et monobase

1. Calculer le pH des mélanges ClCH_2COOH et $(\text{ClCH}_2\text{COO}^-, \text{Na}^+)$, chaque espèce étant à la même concentration $C = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

2. On dispose de deux solutions A et B :

* A contient $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ de HNO_2

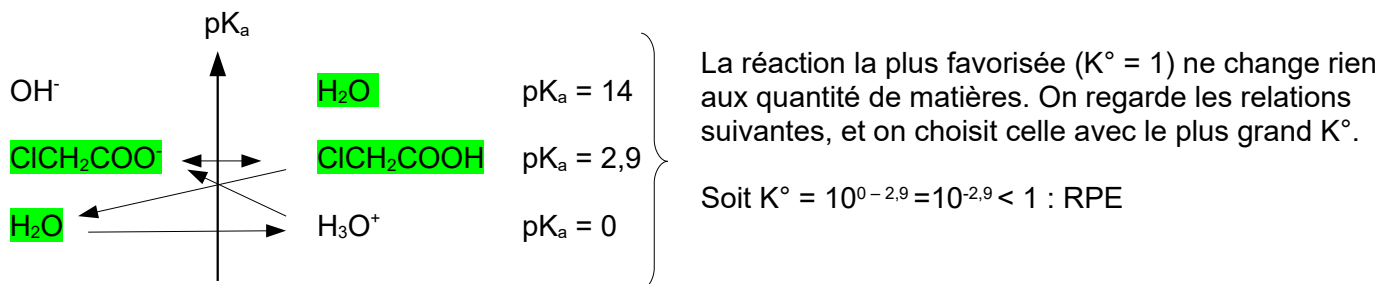
* B contient $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$ de $(\text{CH}_3\text{CO}_2^-, \text{Na}^+)$

On mélange 1,00 L de solution A avec 1,00 L de solution B. Quel est le pH de la solution obtenue ?

Donnée : $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$; $pK_a(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$; $pK_a(\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-) = 2,9$

1. a). * Système initial :

$$[\text{ClCH}_2\text{COOH}] = [\text{ClCH}_2\text{COO}^-] = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$



C (mol/L)	ClCH_2COOH	+	H_2O	=	H_3O^+	+	$\text{ClCH}_2\text{COO}^-$
E_i	$1,0 \cdot 10^{-3}$		excès		0		$1,0 \cdot 10^{-3}$
E_f	$1,0 \cdot 10^{-3} - x$		excès		x		$1,0 \cdot 10^{-3} + x$

A l'équilibre (loi de Guldberg et Waage) on a : $K^\circ = Q_{r,\text{eq}}$

$$\text{Soit } K^\circ = 10^{-2,9} = \frac{x \cdot (1,0 \cdot 10^{-3} + x)}{(1,0 \cdot 10^{-3} - x)} \rightarrow \text{Numériquement on trouve : } x = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

* Finalement :

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \\ [\text{ClCH}_2\text{COO}^-] &= 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} \\ [\text{ClCH}_2\text{COOH}] &= 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \end{aligned}$$

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

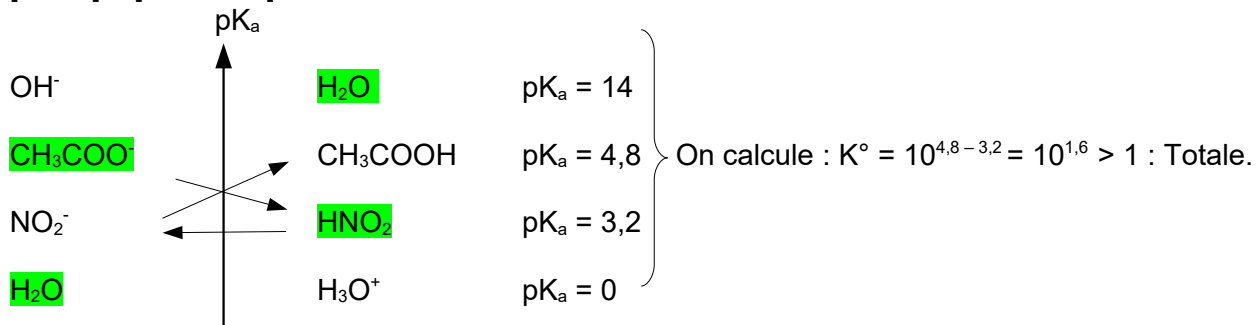
*Vérification : On trace le diagramme de prédominance



A $\text{pH} = 3,3$, on vérifie qu'on a bien $[\text{ClCH}_2\text{COO}^-] > [\text{ClCH}_2\text{COOH}]$. C'est le bien le cas.

2.* Système initial :

$$[\text{HNO}_2] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

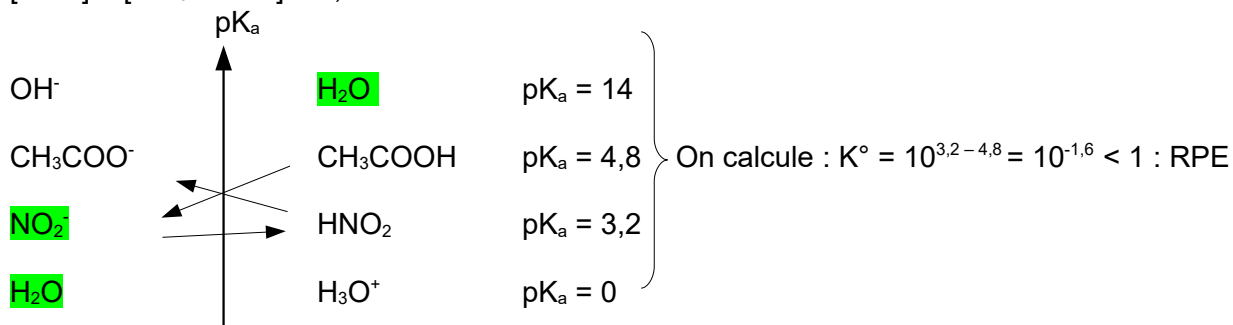


C (mol/L)	CH_3COO^-	+	HNO_2	=	NO_2^-	+	CH_3COOH
E_i	$5,00 \cdot 10^{-2}$		$5,00 \cdot 10^{-2}$		0		0
E_f	$5,00 \cdot 10^{-2} - x$		$5,00 \cdot 10^{-2} - x$		x		x
E_{totale}	0		0		$5,00 \cdot 10^{-2}$		$5,00 \cdot 10^{-2}$

Réaction totale, tout le réactif limitant est consommé.

* Nouveau système :

$$[\text{NO}_2^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$



C (mol/L)	CH_3COOH	+	NO_2^-	=	HNO_2	+	CH_3COO^-
E_i	$5,00 \cdot 10^{-2}$		$5,00 \cdot 10^{-2}$		0		0
E_f	$5,00 \cdot 10^{-2} - x$		$5,00 \cdot 10^{-2} - x$		x		x

A l'équilibre (loi de Guldberg et Waage) on a : $K^\circ = Q_{r,\text{eq}}$

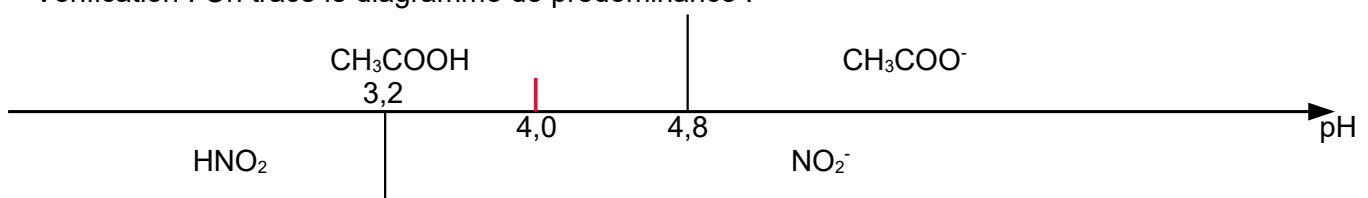
$$\text{Soit } K^\circ = 10^{-1,6} = \frac{x^2}{(5,0 \cdot 10^{-2} - x)^2} \rightarrow \text{Numériquement on trouve : } x = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{HNO}_2] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 6,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[\text{NO}_2^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{Soit } \text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}\right) = 4,0$$

*Vérification : On trace le diagramme de prédominance :



À pH = 4,0, on vérifie qu'on a bien $[\text{CH}_3\text{COOH}] > [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ et $[\text{NO}_2^-] > [\text{HNO}_2]$. C'est le bien le cas

Exercice 5 : Mélanges complexes

Déterminer le pH d'un litre de solution obtenu en dissolvant dans la quantité nécessaire d'eau :

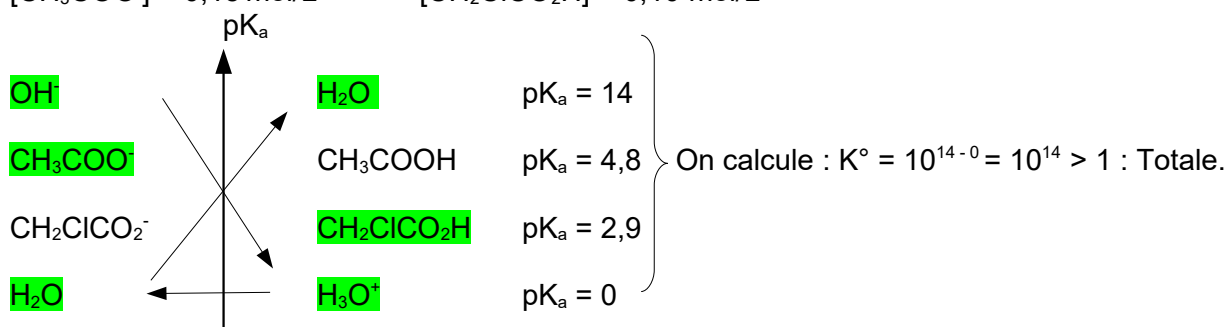
- * 0,20 mol d'acide chlorhydrique HCl * 0,15 mol d'acétate de sodium $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$
 * 0,10 mol de potasse KOH * 0,10 mol d'acide chloroacétique $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$
- * 0,15 mol d'acide sulfurique H_2SO_4 * 0,20 mol de phosphate de sodium Na_3PO_4
 * 0,10 mol de soude NaOH

Données : * $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$;
 * $\text{pK}_a(\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-) = 2,9$;
 * $\text{pK}_a(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-) < 0$; $\text{pK}_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 2,0$;
 * Pour l'acide phosphorique : $\text{pK}_{a,1} = 2,15$; $\text{pK}_{a,2} = 7,2$; $\text{pK}_{a,3} = 12,1$

1. * Système initial :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,20 \text{ mol/L}$
 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,15 \text{ mol/L}$

$[\text{OH}^-] = 0,10 \text{ mol/L}$
 $[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}] = 0,10 \text{ mol/L}$



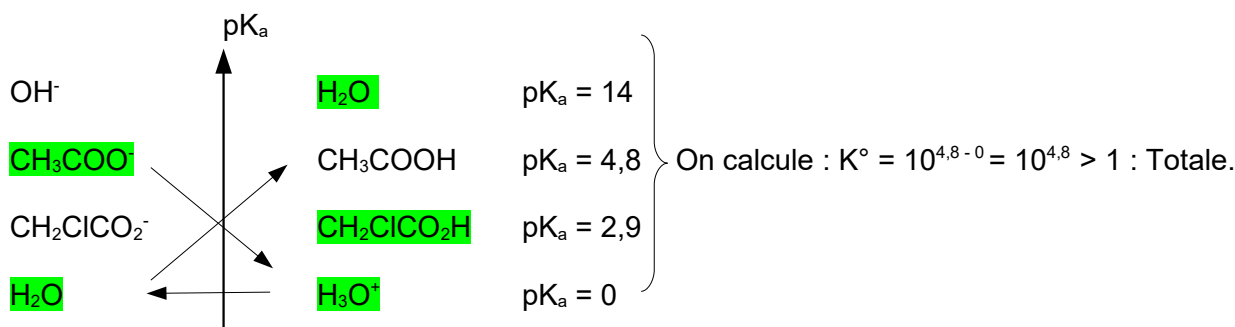
C (mol/L)	H_3O^+	+	OH^-	=	2 H_2O
E_i	0,20		0,10		excès
E_f	$0,20 - x$		$0,10 - x$		excès
E_{totale}	0,10		0		excès

Réaction totale, tout le réactif limitant est consommé.

* Nouveau système :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,10 \text{ mol/L}$
 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,15 \text{ mol/L}$

$[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}] = 0,10 \text{ mol/L}$



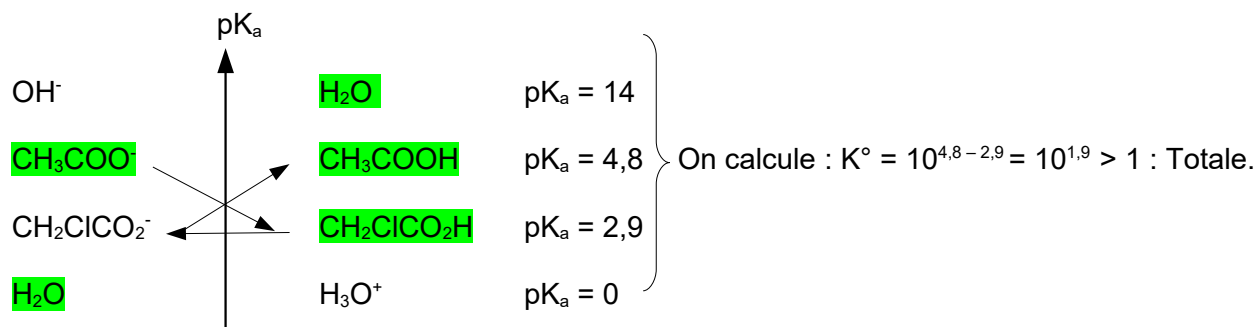
C (mol/L)	CH_3COO^-	+	H_3O^+	=	H_2O	+	CH_3COOH
E_i	0,15		0,10		Excès		0
E_f	$0,15 - x$		$0,10 - x$		Excès		x
E_{totale}	0,05		0		Excès		0,10

Réaction totale, tout le réactif limitant est consommé.

* Nouveau système :

$[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}] = 0,10 \text{ mol/L}$ $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,10 \text{ mol/L}$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,05 \text{ mol/L}$



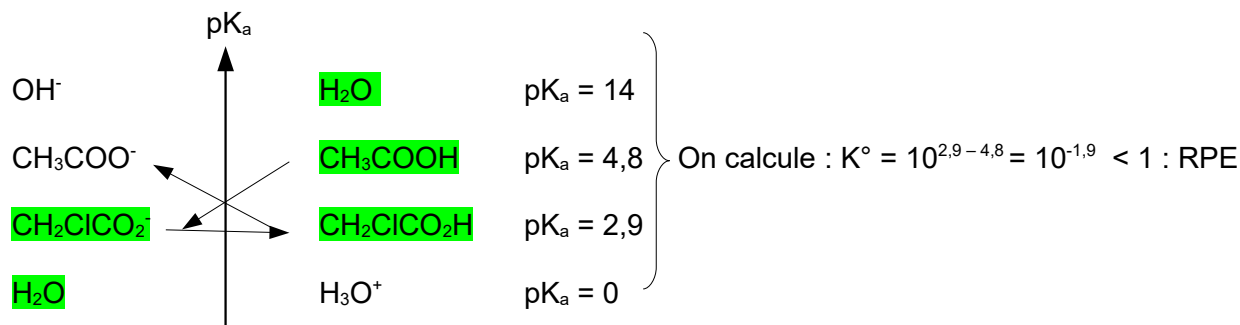
C (mol/L)	CH ₃ COO ⁻	+	CH ₂ ClCO ₂ H	=	CH ₂ ClCO ₂ ⁻	+	CH ₃ COOH
E _i	0,05		0,10		0		0,10
E _f	0,05 - x		0,10 - x		x		0,10 + x
E _{totale}	0		0,05		0,05		0,15

Réaction totale, tout le réactif limitant est consommé.

* Nouveau système :

$[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}] = 0,05 \text{ mol/L}$ $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,15 \text{ mol/L}$

$[\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-] = 0,05 \text{ mol/L}$



C (mol/L)	CH ₃ COOH	+	CH ₂ ClCO ₂ ⁻	=	CH ₂ ClCO ₂ H	+	CH ₃ COO ⁻
E _i	0,15		0,05		0,05		0
E _f	0,15 - x		0,05 - x		0,05 + x		x

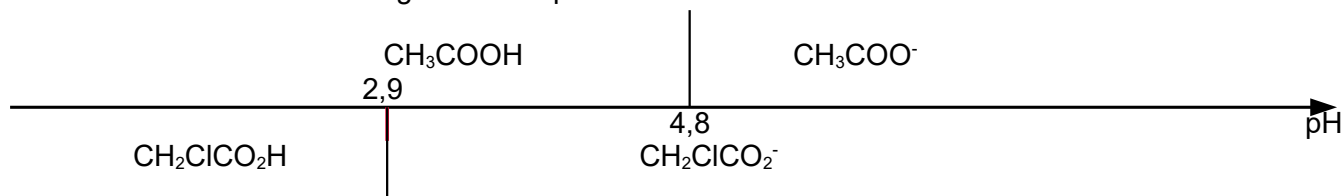
A l'équilibre (loi de Guldberg et Waage) on a : $K^\circ = Q_{r,\text{éq}}$

Soit $K^\circ = 10^{-1,9} = \frac{x \cdot (0,05 + x)}{(0,15 - x)(0,05 - x)}$ → Numériquement on trouve : $x = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ $[\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-] = 0,048 \text{ mol/L}$
 $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,15 \text{ mol/L}$ $[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}] = 0,048 \text{ mol/L}$

Soit $\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-]}{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}]}\right) = 2,9$

*Vérification : On trace le diagramme de prédominance :

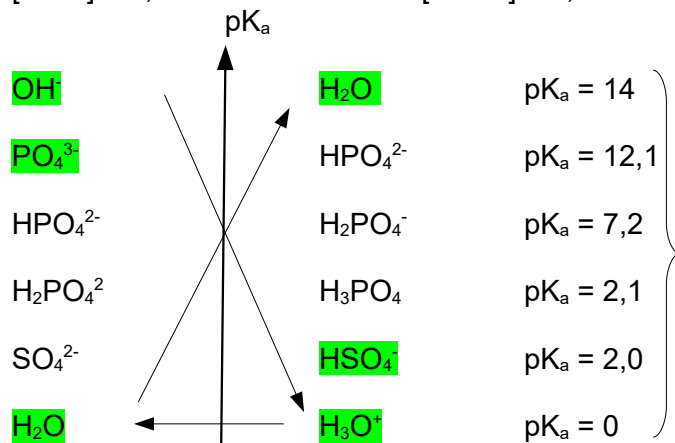


À pH = 2,9, on vérifie qu'on a bien $[\text{CH}_3\text{COOH}] > [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ et $[\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-] = [\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}]$: OK.

2. * Système initial :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,15 \text{ mol/L}$
 $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,20 \text{ mol/L}$

$[\text{OH}^-] = 0,10 \text{ mol/L}$
 $[\text{HSO}_4^-] = 0,15 \text{ mol/L}$



On calcule : $K^\circ = 10^{14-0} = 10^{14} > 1$: Totale.

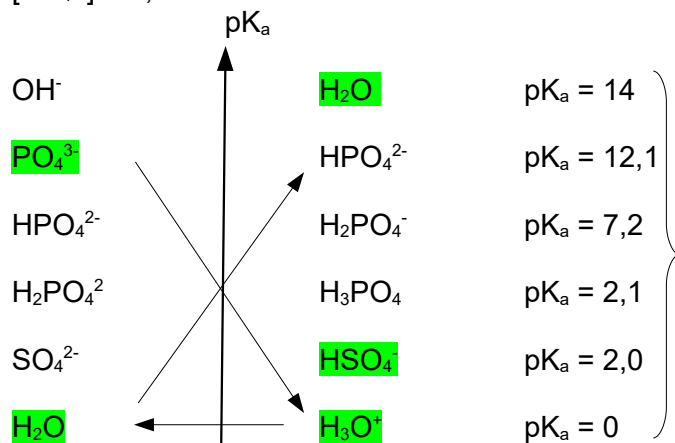
C (mol/L)	H_3O^+	+	OH^-	=	2 H_2O
E_i	0,15		0,10		excès
E_f	$0,15 - x$		$0,10 - x$		excès
E_{totale}	0,05		0		excès

Réaction totale, tout le réactif limitant est consommé.

* Nouveau système :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 \text{ mol/L}$
 $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,20 \text{ mol/L}$

$[\text{HSO}_4^-] = 0,15 \text{ mol/L}$



On calcule : $K^\circ = 10^{12,1-0} = 10^{12,1} > 1$: Totale.

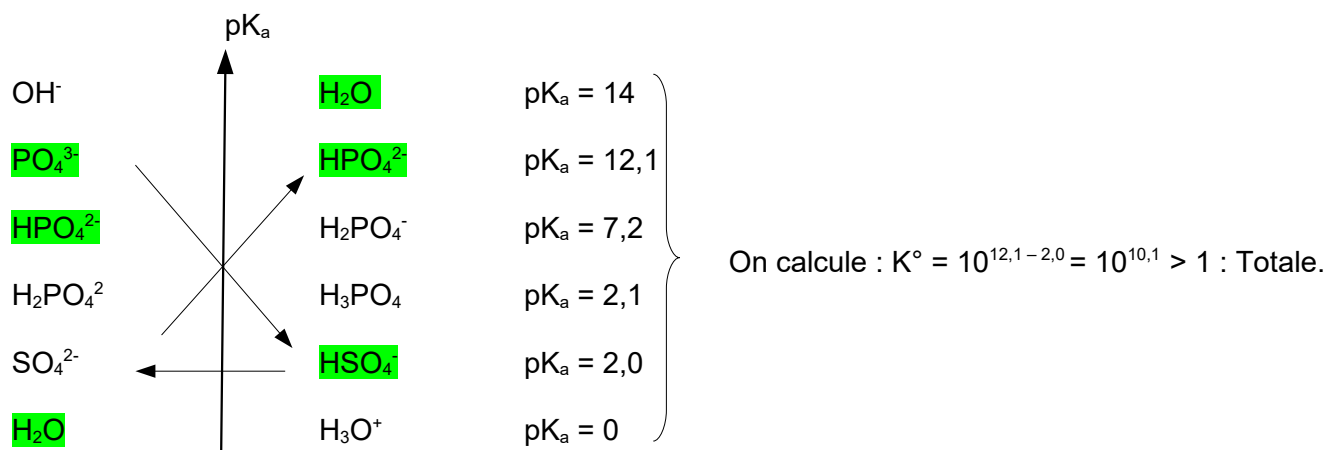
C (mol/L)	PO_4^{3-}	+	H_3O^+	=	H_2O	+	HPO_4^{2-}
E_i	0,20		0,05		Excès		0
E_f	$0,20 - x$		$0,05 - x$		Excès		x
E_{totale}	0,15		0		Excès		0,05

Réaction totale, tout le réactif limitant est consommé.

* Nouveau système :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,05 \text{ mol/L}$
 $[\text{PO}_4^{3-}] = 0,15 \text{ mol/L}$

$[\text{HSO}_4^-] = 0,15 \text{ mol/L}$
 $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,05 \text{ mol/L}$

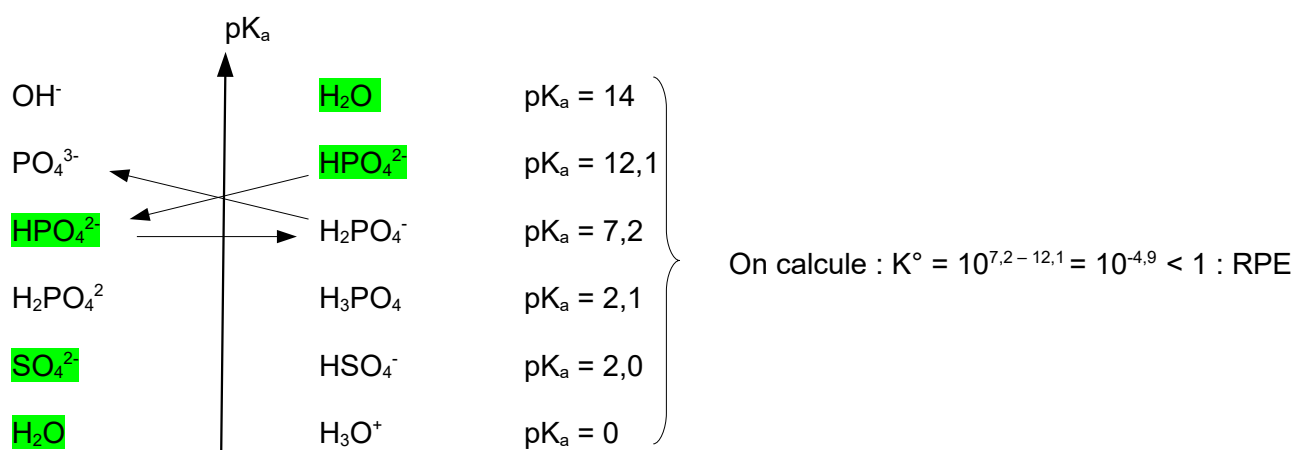


C (mol/L)	PO_4^{3-}	+	HSO_4^-	=	SO_4^{2-}	+	HPO_4^{2-}
E_i	0,15		0,15		0		0,05
E_f	$0,15 - x$		$0,15 - x$		x		$0,05 + x$
E_{totale}	0		0		0,15		0,20

Réaction totale, tout le réactif limitant est consommé.

* Nouveau système :

$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,15 \text{ mol/L}$
 $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,20 \text{ mol/L}$



C (mol/L)	2 HPO_4^{2-}	=	PO_4^{3-}	+	H_2PO_4^-
E_i	0,20		0		0
E_f	$0,20 - 2x$		x		x

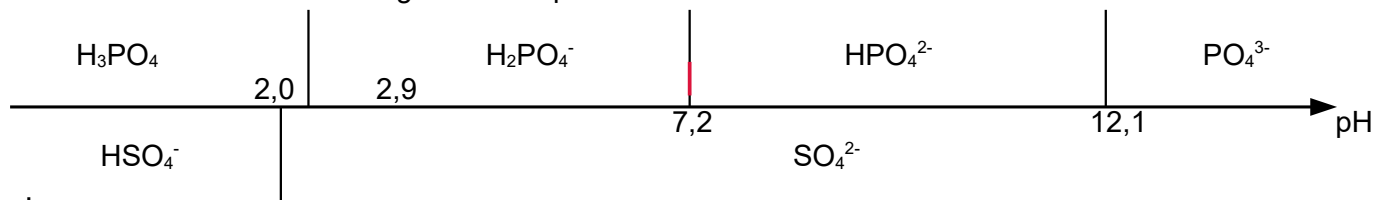
A l'équilibre (loi de Guldberg et Waage) on a : $K^\circ = Q_{r,\text{éq}}$

Soit $K^\circ = 10^{-4,9} = \frac{x^2}{(0,20 - 2x)^2}$ → Numériquement on trouve : $x = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ $[\text{PO}_4^{3-}] = 7,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
 $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,20 \text{ mol/L}$ $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,15 \text{ mol/L}$

Soit $\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}\right) = 7,2$

*Vérification : On trace le diagramme de prédominance :



À $pH = 7,2$, on vérifie qu'on a bien $[SO_4^{2-}] > [HSO_4^-]$ et $[H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}]$: OK.

Exercice 6 : Ajustement du pH d'une solution

Soit une solution de base BOH à la concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol/L}$. On souhaite amener cette solution à $\text{pH} = 8,9$ par ajout d'une solution d'acide AH à la concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol/L}$. Calculer le volume de solution à rajouter.

Données : $\text{p}K_a (\text{AH}/\text{A}^-) = 4,7$; $\text{p}K_a (\text{BOH}_2^+/\text{BOH}) = 8,6$

On souhaite obtenir une solution de $\text{pH} = 8,9$ en ajoutant dans une solution de base BOH de concentration $C_0 = 0,10 \text{ mol/L}$ une solution d'acide à la concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol/L}$.

n (mol)	BOH	+	AH	=	BOH ₂ ⁺	+	A ⁻
E _i	$C_0 \cdot V_0$		$C_1 \cdot V_1$		0		0
E _f	$C_0 \cdot V_0 - \xi$		$C_1 \cdot V_1 - \xi$		ξ		ξ
E _{totale}	$C_0 \cdot V_0 - C_1 \cdot V_1$		0		$C_1 \cdot V_1$		$C_1 \cdot V_1$

$K^\circ = 10^{8,6-4,7} > 1$: Totale, on consomme tout le réactif limitant, ici l'acide AH

$$\text{On a : } K_{a,2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{BOH}]}{[\text{BOH}_2^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot (C_0 \cdot V_0 - C_1 \cdot V_1)}{(C_1 \cdot V_1)}$$

On cherche le volume d'acide à ajouter par litre de solution V_0 , soit V_1 . Pour $V_0 = 1,0 \text{ L}$ on retrouve :

$$\begin{aligned} \frac{K_{a,2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} &= \frac{(C_0 \cdot V_0 - C_1 \cdot V_1)}{(C_1 \cdot V_1)} \\ \Leftrightarrow \frac{K_{a,2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot (C_1 \cdot V_1) &= (C_0 \cdot V_0 - C_1 \cdot V_1) \\ \Leftrightarrow (C_1 \cdot V_1) \left(\frac{K_{a,2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + 1 \right) &= C_0 \cdot V_0 \\ \Leftrightarrow V_1 &= \frac{C_0 \cdot V_0}{C_1 \cdot \left(\frac{K_{a,2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + 1 \right)} \end{aligned}$$

$$\text{Finalement on trouve : } V_1 = \frac{0,10 \cdot 1,0}{0,1 \cdot \left(\frac{10^{-8,6}}{10^{-8,9}} + 1 \right)} = 0,33 \text{ L}$$

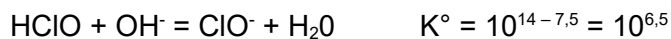
Ainsi, il faudra ajouter 0,33 L d'acide AH, à un litre de base BOH pour obtenir une solution de $\text{pH} = 8,9$.

Exercice 7 : Dosage d'un mélange d'acides

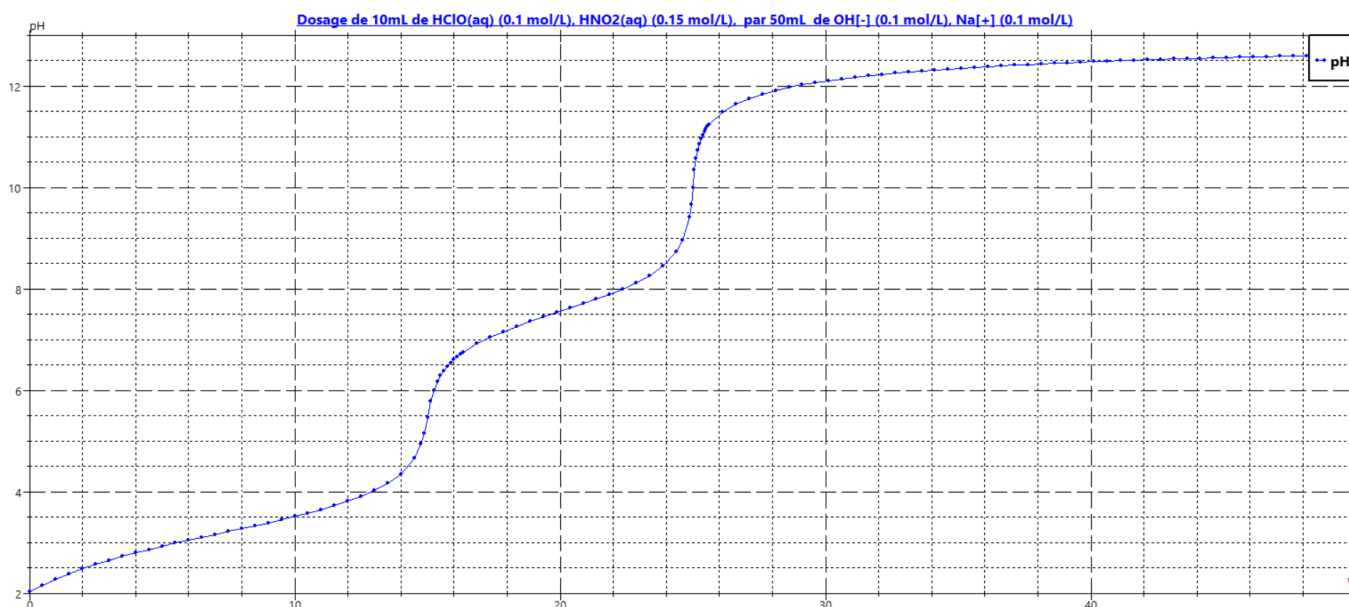
Soit une solution contenant 0,15 mol/L de HNO_2 et 0,10 mol/L de HClO . On dose 10 mL de cette solution par la soude de concentration 0,10 mol/L. Donner l'allure de la courbe de dosage et les valeurs des pH aux points particuliers.

Données : $\text{p}K_{a,1} (\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-)$ 3,2 ; $\text{p}K_{a,2} (\text{HClO}/\text{ClO}^-)$ = 7,5

Il y a deux réactions possibles durant le dosage :



Les réactions se font dans l'ordre décroissant des constantes thermodynamiques d'équilibres. On dose donc en premier HNO_2 puis HClO . Les deux constantes d'équilibres ont un rapport $K_1^\circ/K_2^\circ > 10^4$ donc les deux réactions de dosage se font successivement. On aura donc une courbe avec deux saut de pH.



A la première équivalence on obtient :

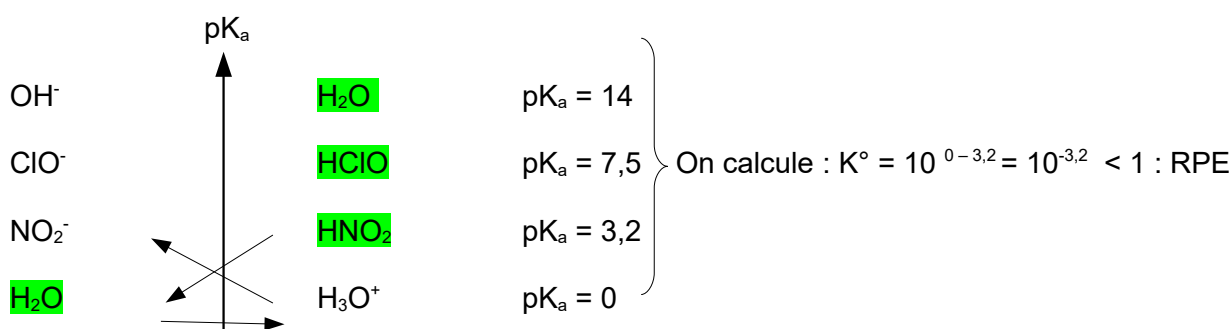
$$[\text{HNO}_2] \cdot V_0 = [\text{OH}^-] \cdot V_{eq,1} \Leftrightarrow V_{eq,1} = [\text{HNO}_2] \cdot \frac{V_0}{[\text{OH}^-]} = 15 \text{ mL}$$

A la seconde équivalence on obtient :

$$[\text{HClO}] \cdot V_0 = [\text{OH}^-] \cdot (V_{eq,2} - V_{eq,1}) \Leftrightarrow V_{eq,2} = V_{eq,1} + [\text{HClO}] \cdot \frac{V_0}{[\text{OH}^-]} = 25 \text{ mL}$$

On cherche maintenant les pH aux point particuliers :

* $V = 0 \text{ mL}$:



C (mol/L)	HNO ₂	+	H ₂ O	=	NO ₂ ⁻	+	H ₃ O ⁺
E _i	0,15		excès		0		0
E _f	0,15 - x		excès		x		x

A l'équilibre (loi de Guldberg et Waage) on a : $K^\circ = Q_{r,eq}$

Soit $K^\circ = 10^{-1,9} = \frac{(x)^2}{(0,15-x)}$ → Numériquement on trouve : $x = 9,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L

$[NO_2^-] = 9,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L $[H_3O^+] = 9,4 \cdot 10^{-3}$ mol/L
 $[HNO_2] = 0,15$ mol/L

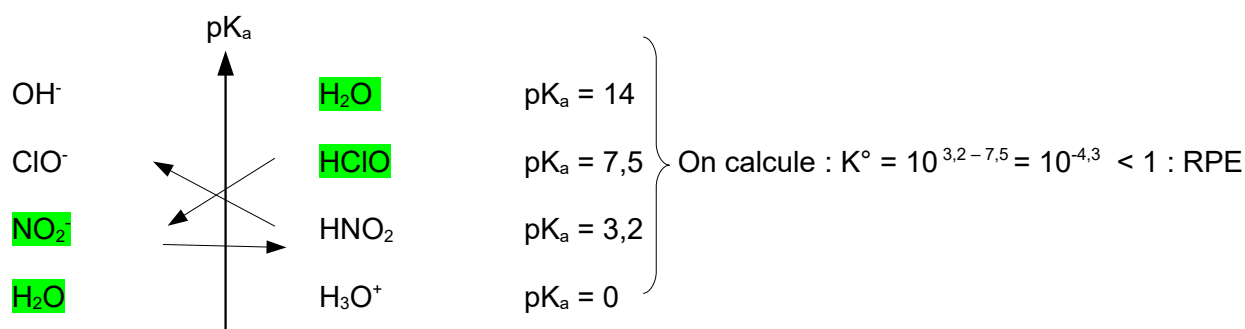
Soit $pH = -\log([H_3O^+]) = 2,0$

Cela correspond bien au pH initial

* V = 7,5 mL (demi équivalence)

Par définition de la demi équivalence, la moitié du HNO₂ a réagit, on a donc $[HNO_2] = [NO_2^-]$ ainsi $pH = pK_a = 3,2$

* V = 15 mL : on a consommé tout le HNO₂.



n (mol)	NO ₂ ⁻	+	HClO	=	HNO ₂	+	ClO ⁻
E _i	0,15.V ₀		0,10.V ₀		0		0
E _f	0,15.V ₀ - ξ		0,10.V ₀ - ξ		ξ		ξ

A l'équilibre (loi de Guldberg et Waage) on a : $K^\circ = Q_{r,eq}$

Soit $K^\circ = 10^{-4,3} = \frac{\left(\frac{\xi}{V_{tot}}\right)^2}{(0,15-x) \cdot \frac{(0,10-x)}{V_{tot}^2}}$ → Numériquement on trouve : $\xi = 8,6 \cdot 10^{-6}$ mol

$[NO_2^-] = 5,96 \cdot 10^{-2}$ mol/L
 $[HNO_2] = 9,44 \cdot 10^{-4}$ mol/L

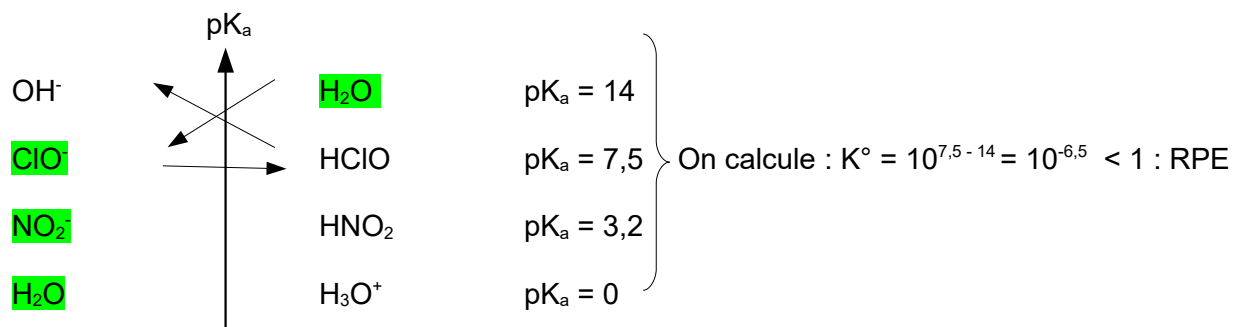
Soit $pH = pK_a + \log\left(\frac{[NO_2^-]}{[HNO_2]}\right) = 5,4$

Cela correspond bien au pH à V = 15 mL

* V = 20 mL (demi équivalence)

Par définition de la demi équivalence, la moitié du HClO a réagit, on a donc $[HClO] = [ClO^-]$ ainsi $pH = pK_a = 7,5$

* V = 25 mL : on a consommé tout le HClO.



n (mol)	H ₂ O	+	ClO ⁻	=	OH ⁻	+	HClO
E _i	excès		0,10.V ₀		0		0
E _f	excès		0,10.V ₀ - ξ		x		x

A l'équilibre (loi de Guldberg et Waage) on a : $K^\circ = Q_{r,eq}$

Soit $K^\circ = 10^{-6,5} = \frac{\left(\frac{\xi}{V_{tot}}\right)^2}{(0,15 - x) \cdot \frac{(0,10 - x)}{V_{tot}^2}} \rightarrow$ Numériquement on trouve : $x = 2,3 \cdot 10^{-6}$ mol

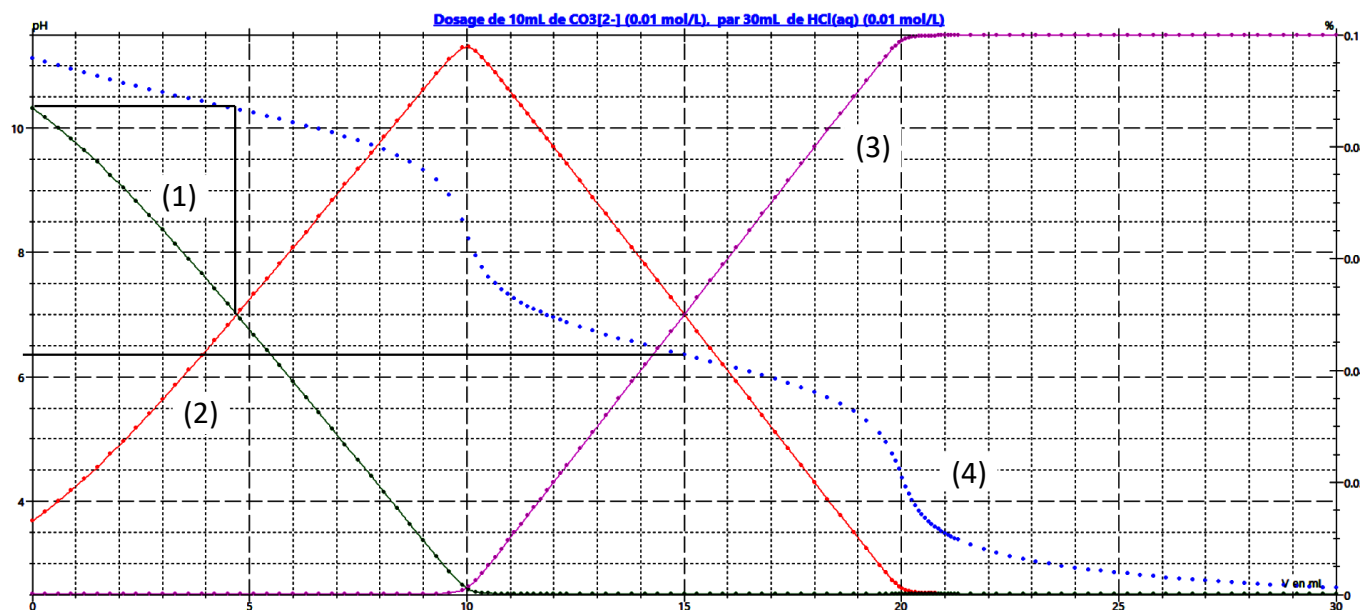
$[OH^-] = 6,6 \cdot 10^{-5}$ mol/L

Soit $pH = pK_e + \log([OH^-]) = 9,8$

Cela correspond bien au pH à V = 25 mL

Exercice 8 : Interprétation d'une courbe de dosage

On réalise le dosage de $V_B = 10 \text{ mL}$ d'une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3) ($C_B = 0,01 \text{ mol/L}$) par de l'acide chlorhydrique $C_A = 0,01 \text{ mol/L}$.



1. Identifier chacune des courbes représentées (courbe de dosage de distributions).
2. Attribuer aux couples acido-basiques les valeurs de leurs pK_a respectifs.
3. Justifier l'allure de la courbe de dosage (nombre de sauts observés).
4. Retrouver par le calcul la valeur du pH pour $V = 15 \text{ mL}$.

1. La courbe (1) correspond à l'espèce la plus basique soit CO_3^{2-}
 La courbe (2) correspond à l'espèce ampholyte soit HCO_3^-
 La courbe (3) correspond à l'espèce la plus acide soit H_2CO_3
 La courbe (4) correspond à la courbe de pH

2. A la demi équivalence, (intersection de deux courbes successives) on retrouve la valeur du pK_a . On obtient ainsi :

$$\text{pK}_{a,1} = 10,3 \text{ et } \text{pK}_{a,2} = 6,4$$

3. Pour savoir si les réactions sont successives ou simultanées, on regarde le rapport entre les constantes thermodynamiques d'équilibre : $K_{a,1} / K_{a,2} \approx 10^4$: les deux réactions sont successives, on obtient donc deux sauts de pH.

4. A $V = 15 \text{ mL}$ on est à la demi-équivalence, soit $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-]$.

$$\text{Ainsi : } \text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}\right) = \text{pK}_a$$