

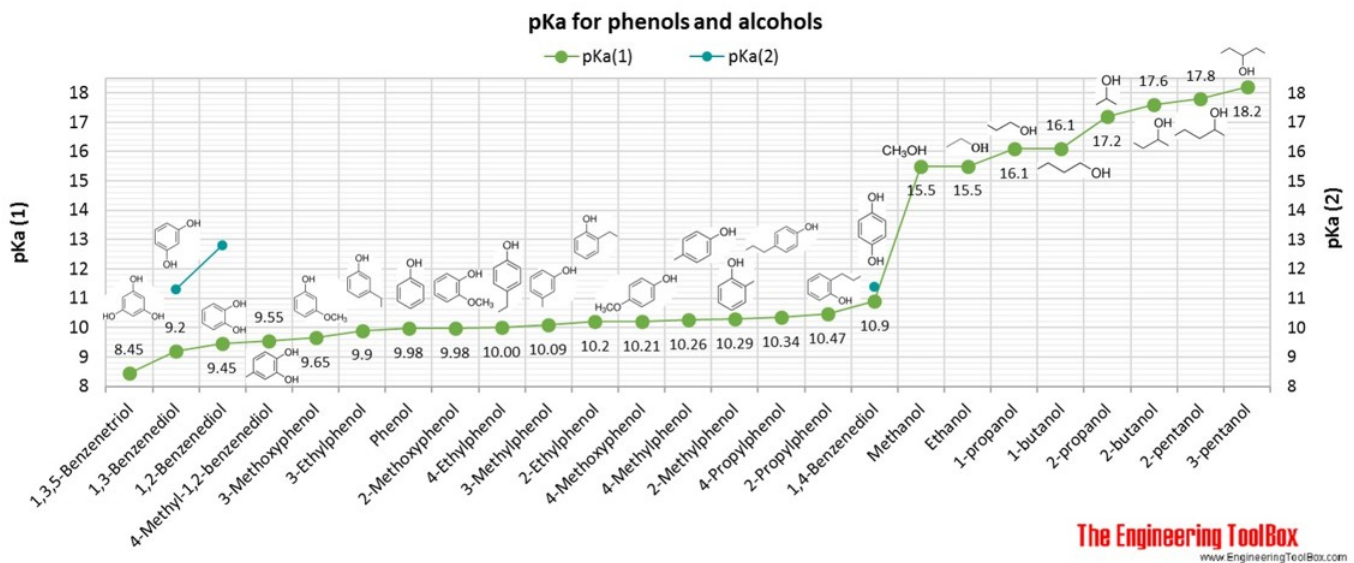
Chapitre TRF 04

Equilibres acido-basiques

Enoncés

Entraînement 1

La figure suivante, extraite du site www.engineeringtoolbox.com, recense le pK_a d'un certain nombre d'entités oxygénées (la forme représentée est la forme acide du couple).



1. Expliquer la séparation en deux groupes observée en illustrant sur un exemple.
2. Prévoir l'ordre de grandeur du pK_a du couple cyclohexanol $C_6H_{11}OH/C_6H_{11}O^-$.

Entraînement 2

Les acides α -aminés sont des molécules importantes en biochimie, car elles sont les briques de base pour la synthèse de protéines, aux fonctions variées dans les organismes vivants. On souhaite établir le diagramme de prédominance de la glycine, le plus simple des acides α -aminés, de formule H_2NCH_2COOH . La glycine possède deux fonctions pouvant avoir une activité acido-basique : acide carboxylique d'une part, amine d'autre part. On raisonne donc dans un premier temps sur des composés modèles.

1. Tracer le diagramme de prédominance du couple acide méthanoïque $HCOOH_{(aq)}$ / ion méthanoate $HCOO^-_{(aq)}$.

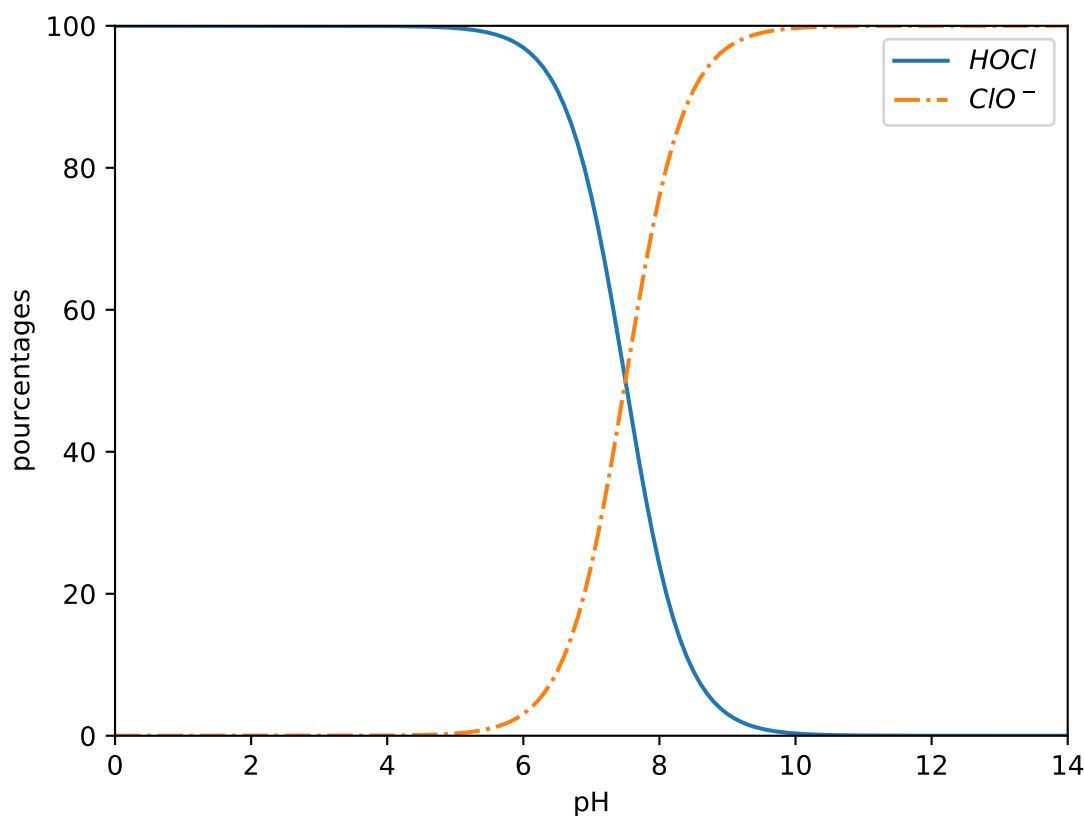
- Tracer le diagramme de prédominance du couple ion ammonium $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ / ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$.
- En déduire le diagramme de prédominance des espèces de la glycine.

Données (à 298 K) :

- $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HCOOH}_{(\text{aq})}/\text{HCOO}^{-}_{(\text{aq})}) = 3,7$
- $\text{p}K_{\text{a}}(\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})) = 9,2$
- Pour la glycine une source indique $\text{p}K_{\text{a}1} = 2,3$ et $\text{p}K_{\text{a}2} = 9,6$

Entraînement 3

L'acide hypochloreux HOCl et sa base conjuguée l'ion hypochlorite ClO^- ont des propriétés désinfectantes. Le diagramme de distribution du couple est représenté ci-dessous.



- Indiquer la valeur du $\text{p}K_{\text{a}}$ du couple d'après le diagramme.
- L'eau de Javel est une solution de pH supérieur à 10 contenant une espèce de ce couple en quantité significative. Préciser laquelle.

Entraînement 4

L'acide 3-hydrobenzoïque est un diacide de $pK_{a1} = 4,1$ et $pK_{a2} = 9,6$.

1. Prévoir l'allure du diagramme de distribution de l'acide 3-hydrobenzoïque en précisant les points remarquables.
2. Indiquer comment l'allure serait modifiée si l'écart entre pK_a était plus faible (deux unités par exemple).

On souhaite vérifier ce changement d'allure à l'aide d'une simulation numérique Python. Pour cela, on détermine dans un premier temps les expressions des pourcentages des espèces. On note H_2A , HA^- et A^{2-} les trois espèces, $C = [H_2A]_{\text{éq}} + [HA^-]_{\text{éq}} + [A^{2-}]_{\text{éq}}$ et pK_{a1} et pK_{a2} les deux pK_a .

3. (a) Exprimer K_{a1} et K_{a2} en fonction des concentrations $[H_2A]_{\text{éq}}$, $[HA^-]_{\text{éq}}$, $[A^{2-}]_{\text{éq}}$ et $[H_3O^+]_{\text{éq}}$.
 (b) Exprimer le produit $K_{a1} \times K_{a2}$ en fonction des concentrations $[H_2A]_{\text{éq}}$, $[A^{2-}]_{\text{éq}}$ et $[H_3O^+]_{\text{éq}}$.
 (c) Exprimer la concentration totale C en fonction de K_{a1} , K_{a2} , $[H_2A]_{\text{éq}}$ et $[H_3O^+]_{\text{éq}}$
 (d) Exprimer le pourcentage $\alpha = \frac{[H_2A]_{\text{éq}}}{C}$ en fonction de K_{a1} , K_{a2} et pH.
 (e) Exprimer le pourcentage $\beta = \frac{[HA^-]_{\text{éq}}}{C}$ et le pourcentage $\gamma = \frac{[A^{2-}]_{\text{éq}}}{C}$ en fonction de K_{a1} , K_{a2} et pH.
4. Modifier le notebook Jupyter "Diagramme de distribution non annoté pour monoacide générique" disponible en ligne pour tracer le diagramme d'un diacide. Tracer les diagrammes tel que $pK_{a1} = 4,1$ et $pK_{a2} = 9,6$ d'une part, $pK_{a1} = 9,1$ et $pK_{a2} = 9,6$ d'autre part.
5. En déduire l'allure du diagramme de prédominance nette dans les deux cas.

Entraînement 5

Question ouverte :

On dissout un acide faible AH dans de l'eau distillée. On note C_0 la concentration de la solution obtenue avant toute réaction acido-basique. En supposant la réaction avec l'eau de faible avancement, Montrer que le pH de la solution finale obtenue est fourni par :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a + pC_0)$$

avec $pC_0 = -\log\left(\frac{C_0}{C^\circ}\right)$

Entraînement 6

Après avoir effectué l'addition nucléophile d'un organomagnésien sur une cétone on effectue une hydrolyse acide qui remplit plusieurs fonctions :

- protoner l'alcool obtenu pour former un alcool,
- dissoudre le précipité d'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$ qui se forme pour un pH supérieur à 8.
- détruire les traces de magnésium qui n'ont pas réagi lors de la synthèse de l'organomagnésien (les acides réagissent avec les métaux).

- préserver l'alcool formé en évitant des réactions parasites qui se produisent en milieu très acide.

Pour effectuer cette hydrolyse acide une solution de chlorure d'ammonium NH_4Cl de concentration $C_0 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ peut être utilisée.

1. Calculer le pH de la solution de chlorure d'ammonium avant mélange avec le milieu réactionnel.

On effectue l'hydrolyse acide d'un milieu réactionnel contenant $n_1 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ d'un alcoolate noté RO^- , appartenant au couple ROH/RO^- de $\text{p}K_a = 17,0$, à l'aide de $V = 10,0 \text{ mL}$ de la solution précédente.

2. En supposant que l'alcoolate puis l'alcool sont intégralement dans la phase aqueuse, déterminer la composition de cette phase à l'équilibre.
3. Calculer son pH et indiquer si un précipité d'hydroxyde de magnésium est observé, et si l'alcool risque d'être dégradé.

Donnée : $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

Entraînement 7

Lu sur un site internet commercial (<https://www.arcane-direct.com/>)

"L'hydrogénate de sodium (aussi appelé bisulfate de sodium), de formule chimique HNaO_4S , est un sel à caractère acide. Il fait partie des produits de traitement de piscine. On le nomme alors pH minus ou pH moins en poudre. Il s'agit d'un dérivé de l'acide sulfurique. Il permet de diminuer le pH de l'eau (des piscines notamment) et donc de l'acidifier. Utilisez-le lorsque le pH de la piscine ou de votre spa est supérieur à 7,4. Il se dissout rapidement et permet un retour à l'équilibre rapide."

"pH MINUS - pH MOINS Poudre est un correcteur de pH à base d'hydrogénosulfate de sodium."

"Prévoir environ 75 g de pH MINUS - pH MOINS Poudre par tranche de 10 m^3 d'eau pour réduire de 0,1 unité pH environ."

En supposant que le milieu initial est de l'eau pure et que "pH minus - pH moins" est de l'hydrogénosulfate de sodium NaHSO_4 pur, calculer le pH après ajout de 75 g dans 10 m^3 .

Données : $\text{p}K_a(\text{HSO}_4^-/_{\text{(aq)}}/\text{SO}_4^{2-}/_{\text{(aq)}}) = 1,9$; $M(\text{NaHSO}_4) = 120,06 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Entraînement 8

L'acétate de sodium $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ($M = 82,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), noté par la suite AcONa , est un conservateur alimentaire connu sous le numéro E262. On souhaite estimer le pH d'une solution préparée par dissolution de $m_0 = 1,0 \text{ g}$ d'acétate de sodium dans l'eau distillée, le volume final de solution étant $V = 100,0 \text{ mL}$.

Entraînement 9

Des sites Internet recommandent l'utilisation de vinaigre blanc (solution d'acide éthanoïque) pour certains usages de produit ménager, d'ammoniaque (solution d'ammoniac) dans d'autres circonstances. On peut aussi lire que le bicarbonate de soude (hydrogénocarbonate de sodium) utilisé ensuite neutralisera les odeurs de ces deux produits. Expliquer.

Données : $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/_{\text{(aq)}}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-/_{\text{(aq)}}) = 4,8$; $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3/_{\text{(aq)}}) = 9,2$;
 $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/_{\text{(aq)}}/\text{HCO}_3^-/_{\text{(aq)}}) = 6,4$; $\text{p}K_a(\text{HCO}_3^-/_{\text{(aq)}}/\text{CO}_3^{2-}/_{\text{(aq)}}) = 10,3$.

Entraînement 10

Un procédé de mesure de la teneur en ammoniac sur un site d'élevage d'animaux, décrit sur le site de l'INRAE¹ (Institut national de recherche pour l'agriculture, l'alimentation et l'environnement) utilise un barbotage de l'ammoniac dans l'acide sulfurique. Dans cette manipulation, de l'ammoniac gazeux se dissout dans une solution d'acide sulfurique $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ contenant un indicateur coloré, rouge en milieu de pH inférieur à 3,1, jaune pour un pH supérieur à 4,4.

1. Calculer le pH quand l'ammoniac introduit a fait réagir 99 % de l'acide sulfurique présent, puis quand la quantité d'ammoniac totale introduite représente 101 % de la quantité d'acide sulfurique initialement présente.
2. Conclure sur le choix de l'indicateur coloré.
3. Des essais de calibration montrent un écart entre le pH prévu et le pH réel, proposer une explication.

Données :

L'acide sulfurique est considéré comme étant un diacide fort.

$$\text{p}K_{\text{a}}(\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}) = 9,2$$

Entraînement 11

Pour un contrôle qualité on souhaite vérifier le degré d'acidité d'un vinaigre, c'est-à-dire le pourcentage massique d'acide acétique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$ ($1^\circ = 1,0 \text{ g}$ d'acide acétique dans 100 g de vinaigre). Un échantillon de vinaigre est prélevé et dilué 10 fois. Un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ est prélevé et placé dans un bécher. De la soude de concentration $C_1 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est introduite progressivement à l'aide d'une burette graduée, et le pH de la solution dans le bécher est mesuré en continu. On observe un saut pour $V_1 = 10,7 \text{ mL}$. Déterminer le degré d'acidité du vinaigre. Exprimer le pH lorsque le volume introduit est égal à $\frac{V_1}{2}$.

Données : $M(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 60,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\rho_{\text{vinaigre}} = 1020 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Entraînement 12

Un extrait de protocole mentionne :

- peser $1,07 \text{ g}$ de NH_4Cl ,
- ajouter un volume $V = 6,4 \text{ mL}$ d'ammoniaque à 30 %
- compléter à 100 mL .

Calculer le pH de la solution obtenue, commenter.

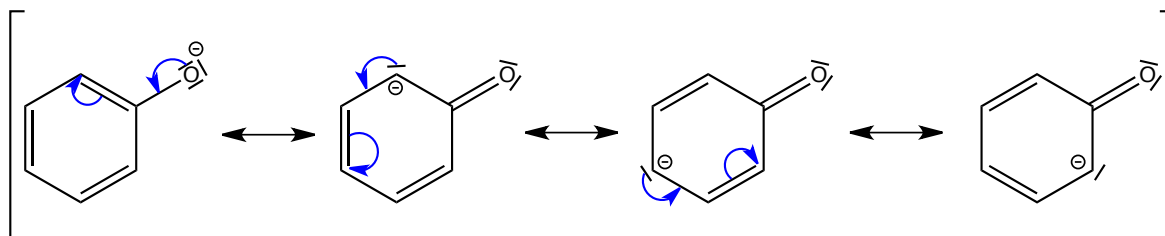
Données : $\text{p}K_{\text{a}}(\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}) = 9,2$; $M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{NH}_3) = 17,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
30 % représente le pourcentage massique (ou fraction massique) d'ammoniac dans la solution, de masse volumique $\rho = 0,90 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

1. https://www6.inrae.fr/animal_emissions/ADEME-Metrologie/Resultats/Procedures-de-mesures/Ammoniac-par-barbotage

Corrections

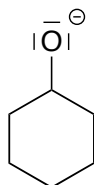
Entraînement 1

1. Les entités dont le pK_a est de l'ordre de 9 à 11 sont dérivées du phénol C_6H_5OH . La base conjuguée de celui-ci présente une stabilisation par délocalisation électronique, ce qui diminue le pK_a .



Cette délocalisation du fait des formes mésomères est également possible sur tous les dérivés représentés. Les entités dont le pK_a est compris entre 15 et 18 sont des alcools pour lesquels cette mésomérisation ne peut pas se produire car il n'y a pas de système alterné. Leur pK_a est donc plus élevé.

2. L'écriture de formes mésomères sur l'ion cyclohexanolate n'est pas possible, le cyclohexanol appartient donc au groupe des alcools dont le pK_a est compris entre 15 et 18.



Entraînement 2

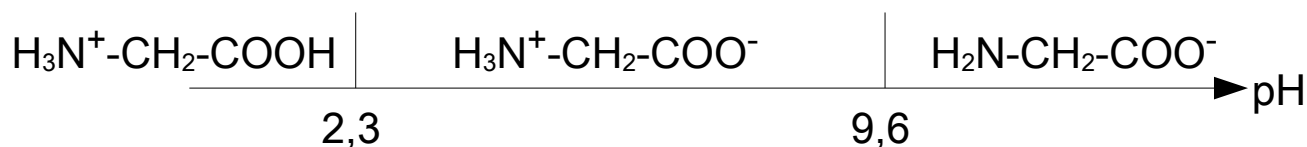
1. Diagramme de prédominance du couple acide méthanoïque $HCOOH_{(aq)}$ / ion méthanoate $HCOO^-_{(aq)}$:



2. Diagramme de prédominance du couple ion ammonium $NH_4^+_{(aq)}$ / ammoniac $NH_{3(aq)}$:



3. D'après les réponses précédentes, le pK_a proche de 3 est associé à la déprotonation sur un groupe $COOH$ et le pK_a proche de 9 correspond à la déprotonation sur un atome d'azote. On en déduit le diagramme de prédominance des espèces de la glycine de la page suivante.

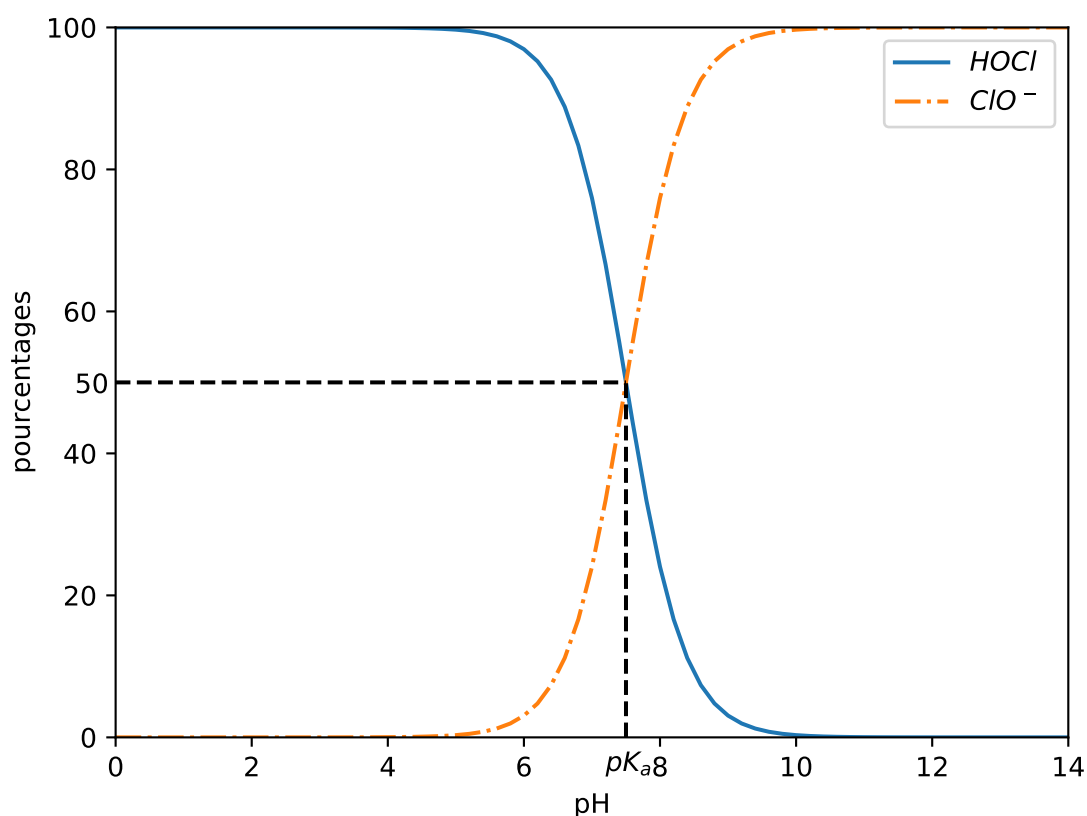


🔍 Remarque

En solution aqueuse la glycine n'est donc jamais sous la forme $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ comme on pourrait l'imaginer. La forme à pH neutre qui possède à la fois une charge positive et une charge négative est appelée zwitterion.

Entraînement 3

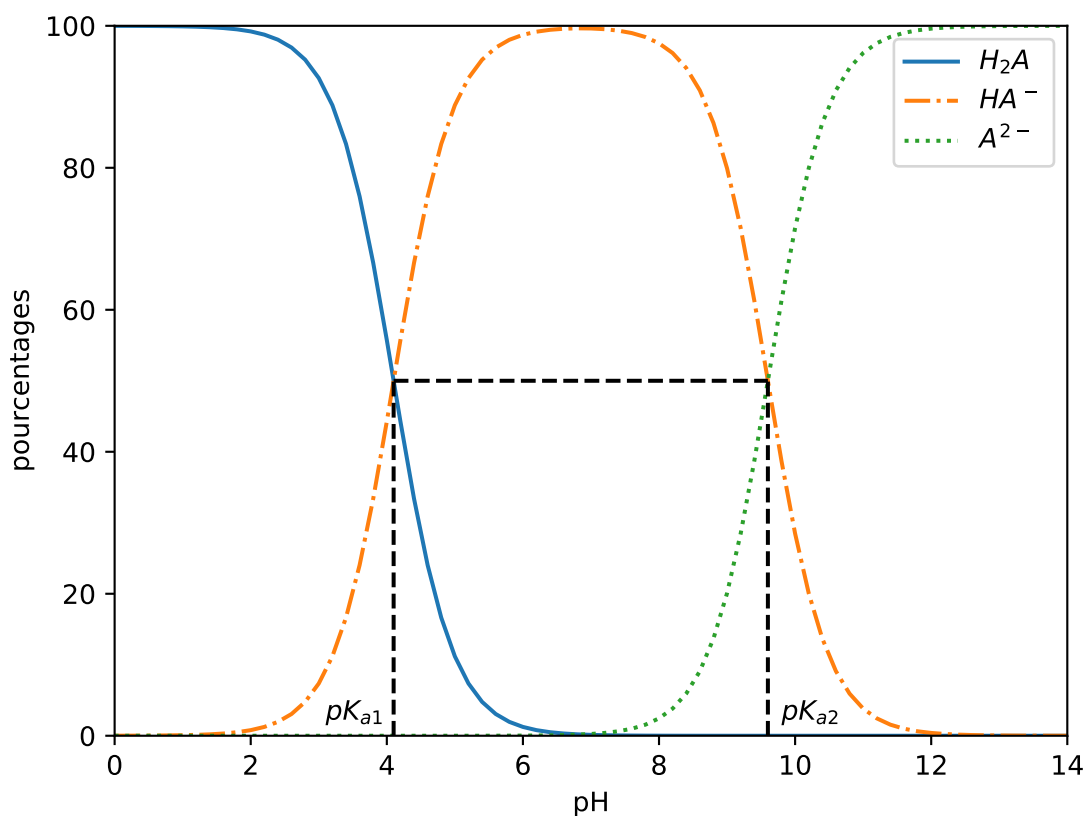
1. La valeur du $\text{p}K_a$ s'obtient en lisant l'abscisse du point d'intersection des deux courbes, soit $\text{p}K_a = 7,5$.



2. Pour un pH supérieur à 10 c'est la forme hypochlorite ClO^- qui prédomine.

Entraînement 4

1. Les deux pK_a de l'acide 3-hydroxybenzoïque étant assez séparés, on peut considérer que le diagramme de distribution est obtenu par juxtaposition de l'allure des diagrammes de monoacides de $pK_a = 4,1$ et $pK_a = 9,6$. On obtient l'allure représentée ci-dessous.



L'intersection des courbes s'effectue aux points de coordonnées $(pK_a, 50)$.

2. Si l'écart entre pK_a était plus faible il existerait une zone où les trois espèces seraient présentes en concentration non négligeable. Il n'existerait alors pas de gamme de pH avec un pourcentage de forme HA^- proche de 100 %.
3. (a)

$$K_{a1} = \frac{[HA^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[H_2A]_{\text{éq}} \times C^{\circ}}$$

$$K_{a2} = \frac{[A^{2-}]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[HA^-]_{\text{éq}} \times C^{\circ}}$$

(b)

$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[A^{2-}]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{[H_2A]_{\text{éq}} \times (C^{\circ})^2}$$

(c)

$$\begin{aligned}
 C &= [\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}} + [\text{HA}^-]_{\text{éq}} + [\text{A}^{2-}]_{\text{éq}} \\
 &= [\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}} \left(1 + \frac{[\text{HA}^-]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}}} + \frac{[\text{A}^{2-}]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}}} \right) \\
 &= [\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}} \left(1 + K_{a1} \frac{C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} + K_{a1}K_{a2} \frac{(C^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2} \right)
 \end{aligned}$$

(d)

$$\alpha = \frac{[\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}}}{C} = \frac{1}{1 + K_{a1} \frac{C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} + K_{a1}K_{a2} \frac{(C^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}} = \frac{1}{1 + K_{a1}10^{\text{pH}} + K_{a1}K_{a2}10^{2\text{pH}}}$$

(e)

$$\begin{aligned}
 \beta &= \frac{[\text{HA}^-]_{\text{éq}}}{C} = \frac{[\text{HA}^-]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}}} \frac{[\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}}}{C} = K_{a1} \frac{C^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} \alpha = \frac{K_{a1}10^{\text{pH}}}{1 + K_{a1}10^{\text{pH}} + K_{a1}K_{a2}10^{2\text{pH}}} \\
 \gamma &= \frac{[\text{A}^{2-}]_{\text{éq}}}{C} = \frac{[\text{A}^{2-}]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}}} \frac{[\text{H}_2\text{A}]_{\text{éq}}}{C} = K_{a1}K_{a2} \frac{(C^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2} \alpha = \frac{K_{a1}K_{a2}10^{2\text{pH}}}{1 + K_{a1}10^{\text{pH}} + K_{a1}K_{a2}10^{2\text{pH}}}
 \end{aligned}$$

On retrouve bien $\alpha + \beta + \gamma = 1$.

4. Le script suivant trace la diagramme de distribution pour un diacide.



Code Python

```

1 # Chargement de bibliothèques
2 import matplotlib.pyplot as plt # Pour les tracés
3
4 plt.clf() # Efface les graphiques en cas d'exécutions successives
5
6 # Valeur des paramètres
7 pKa1 = 4.1 # Exemple acide 3-hydrobenzoïque
8 pKa2 = 9.6
9
10 # Création des listes servant de base au tracé
11 liste_pH = [0.05*i for i in range(280)] # Liste des pH pour le calcul
12 liste_pH.append(14) # Ajout du pH 14 dans tous les cas
13 liste_AH2 = []
14 liste_AHmoins = []
15 liste_A2moins = []
16
17 # Calcul des proportions à chaque pH
18 for pH in liste_pH: # Balayage des pH
19     p=10**(pH-pKa1) # Terme Ka1*10^pH
20     q=10**(2*pH-pKa1-pKa2) # Terme Ka1*Ka2*10^(2pH)
21     alpha = 1/(1+p+q) # Calcul de la proportion de forme H2A
22     beta = p*alpha # Calcul de la proportion de forme HA-
23     gamma = q*alpha # Calcul de la proportion de forme A2-
24     liste_AH2.append(100*alpha) # Ajout des valeurs aux listes,
25     # 100 pour avoir pourcentages entre 0 et 100

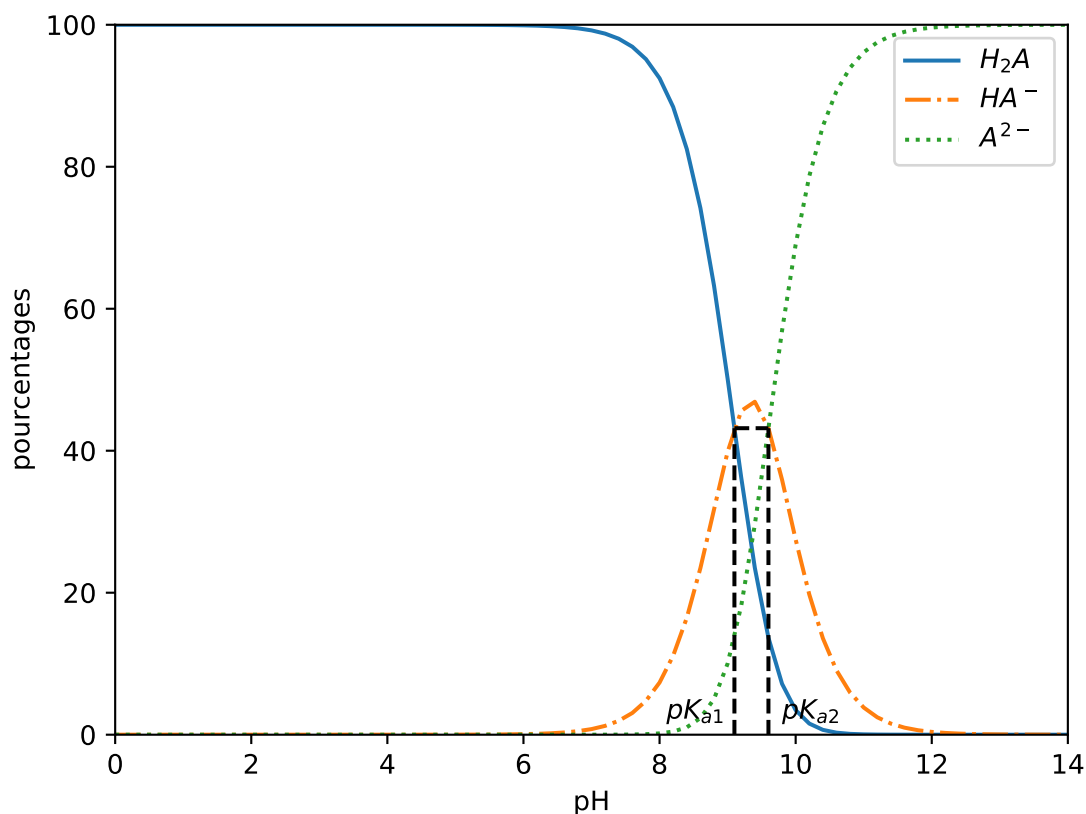
```

```

26     liste_AHmoins.append(100*beta)
27     liste_A2moins.append(100*gamma)
28
29 # Tracé des graphiques
30 plt.xlim(0,14) # Limites de l'axe des abscisses
31 plt.ylim(0,100) # Limites de l'axe des ordonnées
32 plt.xlabel('pH') # Légende abscisses
33 plt.ylabel('pourcentages') # Légende ordonnées
34 plt.plot(liste_pH,liste_AH2, label='$H_2A$') # Graphe du pourcentage H2A
35 plt.plot(liste_pH,liste_AHmoins,label='$HA^-$', linestyle="dashdot")
36 # Graphe du pourcentage HA-
37 plt.plot(liste_pH,liste_A2moins,label='$A^{2-}$', linestyle="dotted")
38 # Graphe du pourcentage A2-
39 plt.legend() # Legende des graphiques
40 plt.show() # Affichage

```

Le diagramme pour $pK_{a1} = 4,1$ et $pK_{a2} = 9,6$ est tracé précédemment (avec des annotations non présentées dans ce script), celui pour $pK_{a1} = 9,1$ et $pK_{a2} = 9,6$ est ci-dessous.



Remarque

Le point d'intersection des courbes pour H_2A et HA^- a pour abscisse pK_{a1} car $\alpha = \beta \Leftrightarrow 1 = K_{a1} \times 10^{pH} \Leftrightarrow pH = pK_{a1}$.

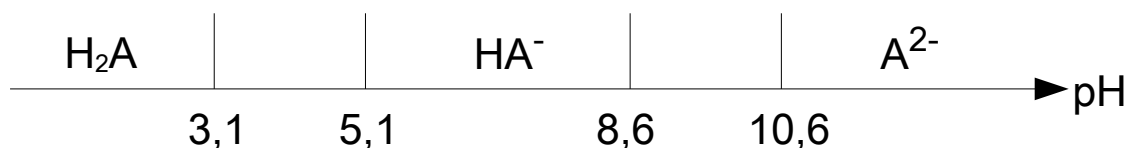
Remarque

L'ordonnée du point d'intersection n'est pas 50 % contrairement au monoacide. Un calcul montre qu'elle vaut $\frac{1}{2+10^{pK_{a1}-pK_{a2}}}$.

Remarque

Le point d'intersection entre les courbes H_2A et A^{2-} n'a pas d'intérêt particulier.

5. Pour le cas $pK_{a1} = 4,1$ et $pK_{a2} = 9,6$ le diagramme de prédominance est la juxtaposition des diagrammes de prédominance de deux monoacides de pK_a 4,1 et 9,6.

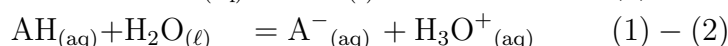
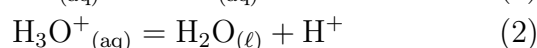
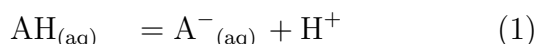
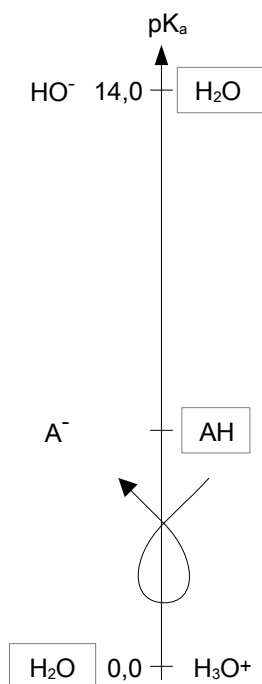


Pour le cas $pK_{a1} = 9,1$ et $pK_{a2} = 9,6$ l'analyse graphique du diagramme de distribution montre qu'il n'y a aucune prédominance nette entre $pK_{a1} - 1$ et $pK_{a2} + 1$.



Entraînement 5

1. Prévion de réaction : 2. Equation de réaction :



3. Constante d'équilibre : $K^\circ = 10^{0,0-pK_a} = K_a$

4. Tableau d'avancement ($n_0 = C_0V$) :

	$AH_{(aq)}$	$+ H_2O_{(\ell)}$	$= A^-_{(aq)}$	$+ H_3O^+_{(aq)}$
E. I.	n_0	Excès	0	$0^{(*)}$
E. Q.	$n_0 - \xi$	Excès	ξ	ξ

(*) En négligeant l'autoprotolyse de l'eau.

5. Composition à l'équilibre :

$$K^\circ = \left(\frac{[AH]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^{-1} \times 1^{-1} \times \left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^1 \times \left(\frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^1$$

$$K^\circ = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}} \times C^\circ} = \frac{\frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}}{\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{V} \times C^\circ} = \frac{\xi_{V\text{éq}} \times \xi_{V\text{éq}}}{(C_0 - \xi_{V\text{éq}}) \times C^\circ} \quad \text{en notant } \xi_{V\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}$$

Hypothèse de faible avancement : $\xi_{V\text{éq}} \ll C_0 \Rightarrow C_0 - \xi_{V\text{éq}} \approx C_0$

$$K^\circ = K_a = \frac{\xi_{V\text{éq}} \times \xi_{V\text{éq}}}{C_0 \times C^\circ} \Leftrightarrow \frac{\xi_{V\text{éq}}^2}{(C^\circ)^2} = K_a \times \frac{C_0}{C^\circ}$$

On en déduit :

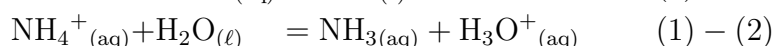
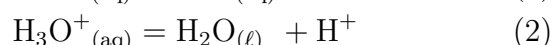
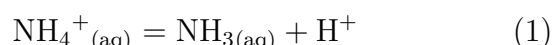
$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}\right) = -\log\left(\frac{\xi_{V\text{éq}}}{C^\circ}\right) = -\frac{1}{2}\log\left(\frac{\xi_{V\text{éq}}^2}{(C^\circ)^2}\right) \\ &= -\frac{1}{2}\log\left(K_a \times \frac{C_0}{C^\circ}\right) = \frac{1}{2}\left(-\log(K_a) - \log\left(\frac{C_0}{C^\circ}\right)\right) \\ &= \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}C_0) \quad \text{CQFD} \end{aligned}$$

Entraînement 6

1. NH_4Cl est supposé se dissocier instantanément et intégralement en $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ lors de sa mise en solution.

(a) Prédiction de réaction :

(b) Equation de réaction :



(c) Constante d'équilibre : $K^\circ = 10^{0,0-9,2} = 10^{-9,2}$

(d) Tableau d'avancement :

	$\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$=$	$\text{NH}_{3(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
E. I.	n_0		Excès		0		$0^{(*)}$
E. Q.	$n_0 - \xi$		Excès		ξ		ξ

(*) En négligeant l'autoprotolyse de l'eau.

(e) Composition à l'équilibre :

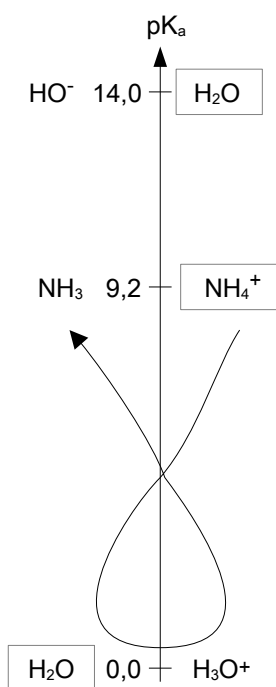
$$K^\circ = \left(\frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{C^\circ}\right)^{-1} \times 1^{-1} \times \left(\frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{C^\circ}\right)^1 \times \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ}\right)^1$$

$$K^\circ = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} \times C^\circ} = \frac{\frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}}{\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{V} \times C^\circ} = \frac{\xi_{V\text{éq}} \times \xi_{V\text{éq}}}{(C_0 - \xi_{V\text{éq}}) \times C^\circ} \quad \text{en notant } \xi_{V\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}$$

Hypothèse de faible avancement (K° très faible) : $\xi_{V\text{éq}} \ll C_0 \Rightarrow C_0 - \xi_{V\text{éq}} \approx C_0$

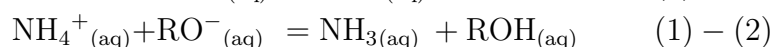
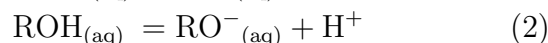
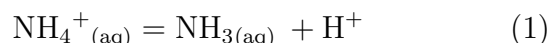
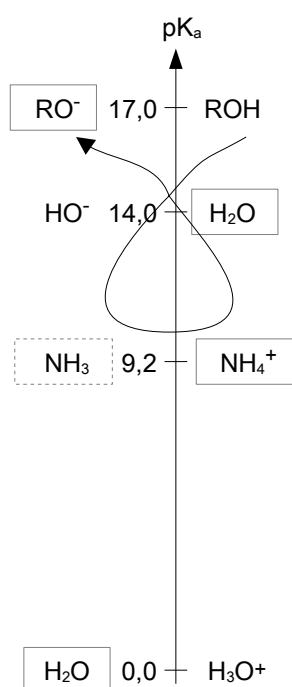
$$K^\circ = \frac{\xi_{V\text{éq}} \times \xi_{V\text{éq}}}{C_0 \times C^\circ} \Leftrightarrow \frac{\xi_{V\text{éq}}^2}{(C^\circ)^2} = K^\circ \times \frac{C_0}{C^\circ}$$

La résolution numérique fournit $\xi_{V\text{éq}} = 8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ soit $\text{pH} = 5,1$.



2. Ajout de l'alcoolate à la solution précédente

- (a) Prédiction de réaction : (b) Equation de réaction :


 (c) Constante d'équilibre : $K^\circ = 10^{17,0-9,2} = 10^{7,8}$

(d) Tableau d'avancement :

	$\text{NH}_4^+(\text{aq})$	$+$	$\text{RO}^-(\text{aq})$	$=$	$\text{NH}_3(\text{aq})$	$+$	$\text{ROH}(\text{aq})$
E. I.	$n_0 - \xi_{\text{éq}}$		n_1		$\xi_{\text{éq}}$		0
E. Q.	$n_0 - \xi'_{\text{éq}}$		$n_1 - \xi'$		$\xi_{\text{éq}} + \xi'$		ξ'

 (e) Composition finale avec l'hypothèse d'une réaction totale (K° élevée) :

$$n_0 - \xi_{\text{éq}} - \xi'_f = 0 \text{ ou } n_1 - \xi'_f = 0$$

$$\text{soit } \xi'_f = n_0 - \xi_{\text{éq}} \text{ ou } \xi'_f = n_1.$$

$$\xi'_{V,f} = \frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{V} = C_0 - \xi_{V,\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-1} - 8 \times 10^{-6} = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ ou}$$

$$\xi'_{V,f} = \frac{n_1}{V} = \frac{1,0e-4}{10,0e-3} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

L'alcoolate est le réactif limitant, ce qui est cohérent avec la nécessité de limiter les pertes. On obtient ainsi :

$$[\text{NH}_4^+]_f = \frac{n_0 - \xi_{\text{éq}} - \xi'_f}{V} = C_0 - \xi_{V,\text{éq}} - \xi'_{V,f} = 1,0 \times 10^{-1} - 8 \times 10^{-6} - 1,0 \times 10^{-2} = 9,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{RO}^-]_f = \epsilon$$

$$[\text{NH}_3]_f = \frac{\xi_{\text{éq}} + \xi'}{V} = \xi_{V,\text{éq}} + \xi'_{V,f} = 8 \times 10^{-6} + 1,0 \times 10^{-2} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{ROH}]_f = \frac{\xi'}{V} = \xi'_{V,f} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. On en déduit également :

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]_f}{[\text{NH}_4^+]_f}\right) = 9,2 + \log\left(\frac{1,0 \times 10^{-2}}{9,0 \times 10^{-2}}\right) = 8,2$$

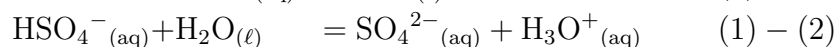
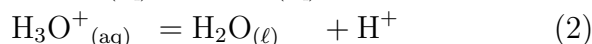
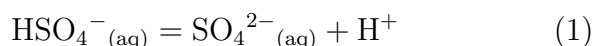
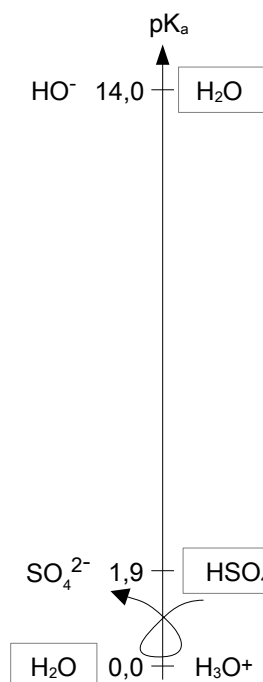
Le milieu n'est pas assez acide pour éviter la formation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, il convient d'utiliser une plus grande quantité de solution de chlorure d'ammonium pour cette hydrolyse. L'alcool formé ne subit pas réactions parasites.

Remarque

En pratique on ajouterait de la solution de chlorure d'ammonium jusqu'à ne plus voir de solide.

Entraînement 7

1. Prédiction de réaction : 2. Equation de réaction :



3. Constante d'équilibre :
- $K^\circ = 10^{0,0-1,9} = 10^{-1,9}$

4. Tableau d'avancement :

	$\text{HSO}_4^- (\text{aq})$	$+$	$\text{H}_2\text{O} (\ell)$	$=$	$\text{SO}_4^{2-} (\text{aq})$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$
E. I.	n_0		Excès		0		$0^{(*)}$
E. Q.	$n_0 - \xi$		Excès		ξ		ξ

(*) En négligeant l'autoprotolyse de l'eau.

5. Composition à l'équilibre :

$$K^\circ = \left(\frac{[\text{HSO}_4^-]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^{-1} \times 1^{-1} \times \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^1 \times \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{C^\circ} \right)^1$$

$$K^\circ = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HSO}_4^-]_{\text{éq}} \times C^\circ} = \frac{\frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}}{\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{V} \times C^\circ} = \frac{\xi_{V\text{éq}} \times \xi_{V\text{éq}}}{(C_0 - \xi_{V\text{éq}}) \times C^\circ} \quad \text{en notant } \xi_{V\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}$$

Concentration initiale :

$$C_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{\frac{m_0}{M}}{V} = \frac{\frac{75}{120,06}}{10 \times 10^3} = 6,25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La résolution numérique conduit à $\xi_{V\text{éq}} = 6,17 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'ion hydrogénosulfate réagit donc quasiment intégralement avec l'eau pour former l'ion sulfate.

Remarque

C'est pour cette raison que l'acide sulfurique est souvent considéré comme un diacide fort.

Remarque

Le site Internet n'indique que deux chiffres significatifs, les résultats ne devraient en comporter que deux également, mais dans ce cas il est impossible de distinguer les deux valeurs numériques.

Remarque

Compte-tenu de son pK_a positif l'ion hydrogénosulfate serait un acide faible, mais le pK_a est assez proche de zéro l'ion hydrogénosulfate se comporte quasiment comme un acide fort, entièrement dissocié. Il est alors dit parfois qualifié d'acide moyen.

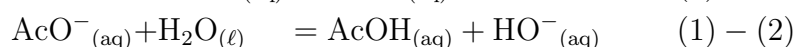
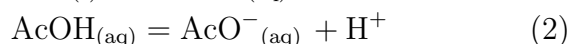
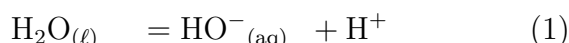
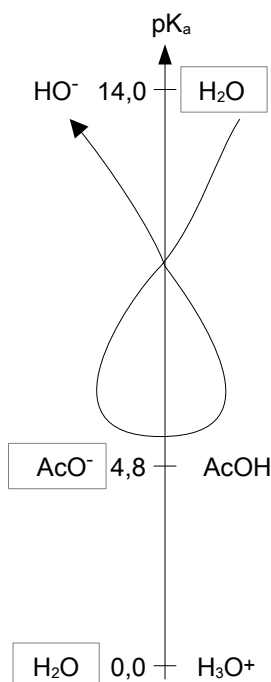
On en déduit :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}\right) = -\log\left(\frac{\xi_{V\text{éq}}}{C^\circ}\right) = -\log\left(\frac{6,17 \times 10^{-5}}{1,00}\right) = 4,2$$

La diminution de pH est plutôt de l'ordre de 3 unités, l'écart avec la donnée du site est conséquent. Une partie de cet écart peut s'expliquer par le fait que la substance commerciale n'est peut-être pas de l'hydrogénosulfate de sodium pur, et une partie par le fait qu'il a probablement d'autres couples acide/base dans l'eau de la piscine, qui tamponnent partiellement la solution.

Entraînement 8

1. Prédiction de réaction : 2. Equation de réaction :



3. Constante d'équilibre : $K^\circ = 10^{4,8-14,0} = 10^{-9,2}$

4. Tableau d'avancement :

	$\text{AcO}^-_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	=	$\text{AcOH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$
E. I.	n_0		Excès		0		$0^{(*)}$
E. Q.	$n_0 - \xi$		Excès		ξ		ξ

(*) En négligeant l'autoprotolyse de l'eau.

5. Composition à l'équilibre :

$$K^\circ = \left(\frac{[\text{AcO}^-]_{\text{éq}}}{C^\circ}\right)^{-1} \times 1^{-1} \times \left(\frac{[\text{AcOH}]_{\text{éq}}}{C^\circ}\right)^1 \times \left(\frac{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{C^\circ}\right)^1$$

$$\begin{aligned} K^\circ &= \frac{[\text{AcOH}]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AcO}^-]_{\text{éq}} \times C^\circ} = \frac{\frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \times \frac{\xi_{\text{éq}}}{V}}{\frac{n_0 - \xi_{\text{éq}}}{V} \times C^\circ} \\ &= \frac{\xi_{V\text{éq}} \times \xi_{V\text{éq}}}{(C_0 - \xi_{V\text{éq}}) \times C^\circ} \quad \text{en notant } \xi_{V\text{éq}} = \frac{\xi_{\text{éq}}}{V} \text{ et } C_0 = \frac{n_0}{V} = \frac{m_0}{M} \\ &= \frac{\xi_{V\text{éq}} \times \xi_{V\text{éq}}}{C_0 \times C^\circ} \quad \text{en supposant } \xi_{V\text{éq}} \ll C_0 \text{ car } K^\circ \text{ très faible} \end{aligned}$$

Calcul de C_0 :

$$C_0 = \frac{m_0}{M} = \frac{1,0}{82,0} = 1,2 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La résolution fournit $\xi_{V\text{éq}} = 8,7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On en déduit :

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} = C_0 - \xi_{V\text{éq}} = 1,2 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COH}]_{\text{éq}} = [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \xi_{V\text{éq}} = 8,7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

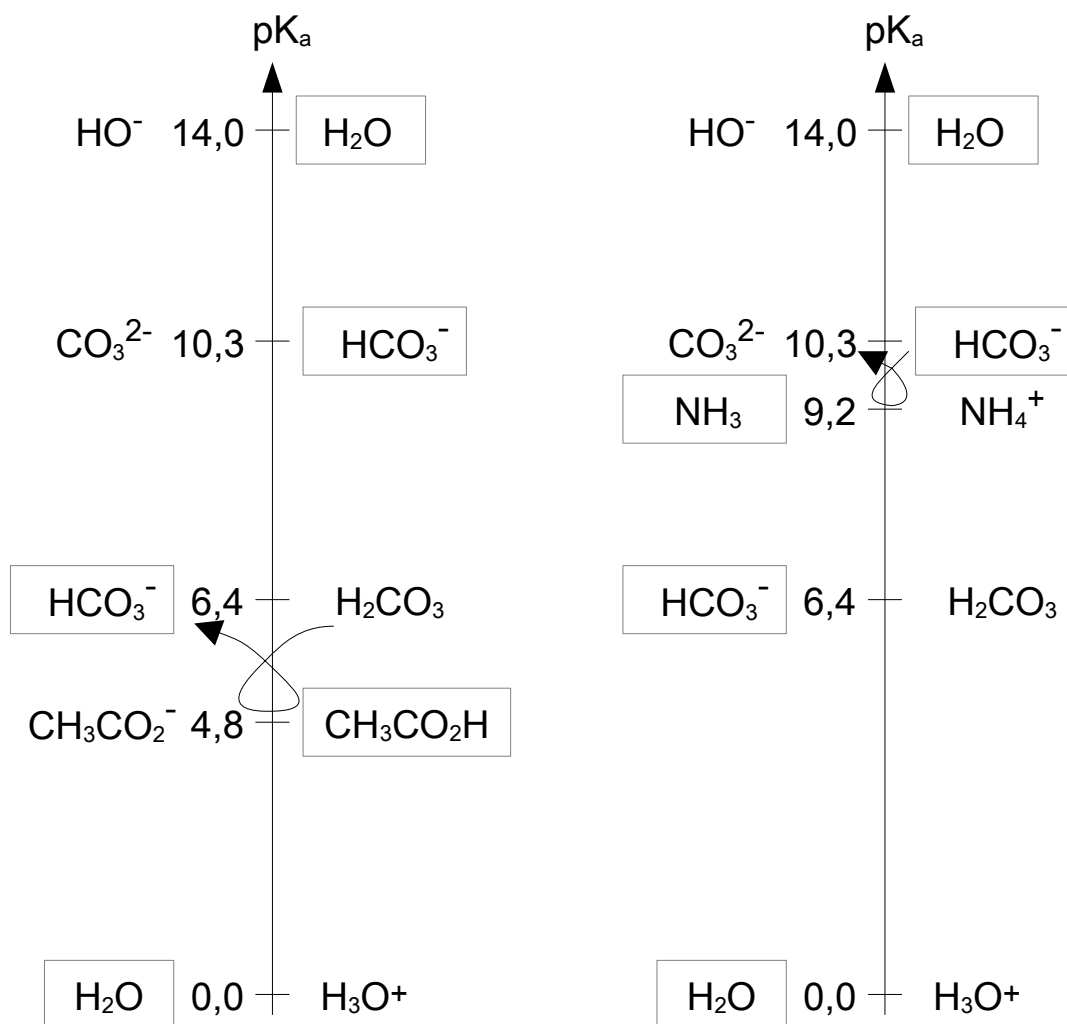
$$\text{et pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}\right) = -\log\left(\frac{K_e C^\circ}{[\text{HO}^-]}\right) = -\log\left(\frac{10^{-14} \times 1,0}{8,7 \times 10^{-6}}\right) = 8,9.$$

Remarque

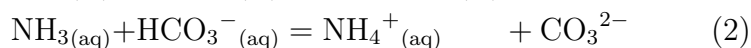
La concentration en ion hydroxyde provenant de l'autoprotolyse de l'eau ($10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) est négligeable par rapport à la concentration en ion hydroxyde obtenue, mais de peu. Un calcul plus précis consisterait à ne pas la négliger. La différence relève du centième d'unité de pH, soit imperceptible en terme de mesure.

Entraînement 9

- Prévion des réactions :



- Equations des réactions :



- Constantes d'équilibres :

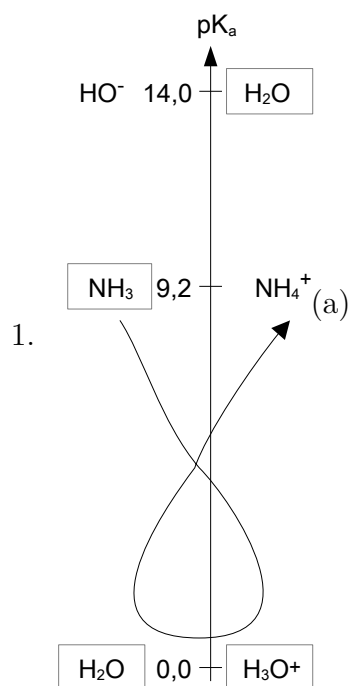
$$K_1^\circ = 10^{6,4-4,8} = 10^{1,6}$$

$$K_2^\circ = 10^{10,3-9,2} = 10^{1,1}$$

- Commentaire : Les réactions sont thermodynamiquement favorables aux produits, même si les constantes d'équilibres sont peu élevées. L'ion hydrogénocarbonate diminuera la quantité d'acide acétique ou d'ammoniac responsable des mauvaises odeurs.

Entraînement 10

Prévion de réaction :



1.

 Cas $n_0 = 0,99n_1$

$$[\text{NH}_3]_{\text{éq}} = \varepsilon$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{0,01n_1}{V}$$

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = \frac{0,99n_1}{V}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{0,01n_1}{V \times C^\circ}\right) = -\log\left(0,01 \frac{n_1}{V \times C^\circ}\right) = -\log\left(0,01 \frac{0,10}{1,00}\right) = 3,0$$

 • Cas $n_0 = 1,01n_1$

$$[\text{NH}_3]_{\text{éq}} = \frac{0,01n_1}{V}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \varepsilon'$$

$$[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = \frac{n_1}{V}$$

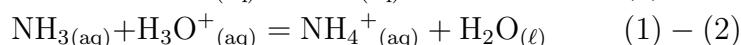
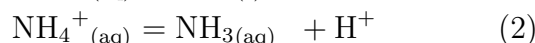
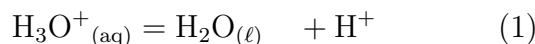
$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}\right)$$

$$= \text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \log\left(\frac{0,01n_1}{\frac{n_1}{V}}\right)$$

$$= \text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) + \log(0,01) = 9,2 - 2,0 = 7,2$$

2. Le pH augmente d'environ 3,0 à 7,2 lorsque la quantité de matière d'ammoniac introduite égale la quantité de matière initiale d'acide sulfurique, ce changement de pH entraîne un changement de couleur de rouge à jaune, qui marque donc bien l'instant particulier souhaité.

Equation de réaction :


 (b) Constante d'équilibre : $K^\circ = 10^{9,2-0,0} = 10^{9,2}$

(d) Tableau d'avancement :

	$\text{NH}_3_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	=	$\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
E. I.	n_0		n_1		0		Excès
E. Q.	$n_0 - \xi$		$n_1 - \xi$		ξ		Excès

(e) Composition à l'état final (on note V le volume de solution) : Compte-tenu de la valeur élevée de la constante d'équilibre K° on considère la réaction totale.

Remarque

On peut par exemple envisager d'avoir choisi le volume et la concentration de l'acide sulfurique de manière à ce que ce changement de couleur marque le seuil de la valeur limite d'ammoniac à ne pas dépasser, entraînant un signal d'alarme visuel.

3. Le raisonnement précédent ne tient pas compte du fait que les vapeurs qui se dissolvent peuvent également contenir du dioxyde de carbone, qui forme par dissolution de l'acide carbonique qui modifie le pH.

Remarque

Une solution proposée est de placer au préalable un piège à CO_2 .

Entraînement 11

- Dilution initiale :

On note C_{vinaigre} la concentration en acide acétique du vinaigre à analyser et C_0 la concentration en acide acétique de la solution initialement présente dans le bécher : $C_0 = \frac{C_{\text{vinaigre}}}{10}$.

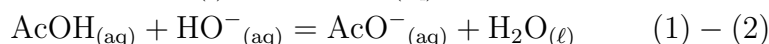
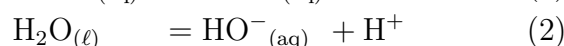
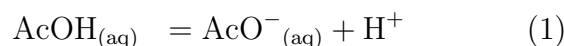
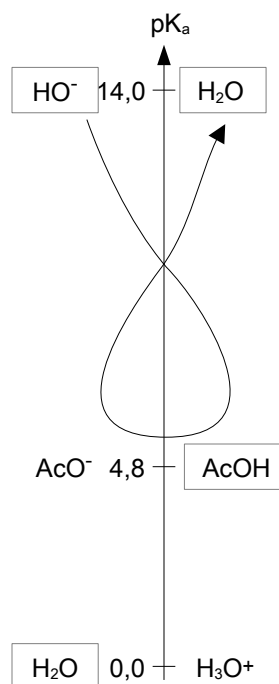
- Conversion concentration / degré d'acidité :

On note d le degré d'acidité du vinaigre et m la masse d'acide acétique présente dans un volume V de vinaigre.

$$d = 100 \frac{m}{m_{\text{vinaigre}}} = 100 \frac{m}{\rho_{\text{vinaigre}} V} = 100 \frac{n \times M}{\rho_{\text{vinaigre}} V} = 100 \frac{n}{V} \frac{M}{\rho_{\text{vinaigre}}} = 100 C_{\text{vinaigre}} \frac{M}{\rho_{\text{vinaigre}}}$$

- Exploitation du titrage :

- Prévision de réaction :
- Equation de réaction :



- Constante d'équilibre : $K^\circ = 10^{14,0-4,8} = 10^{9,2}$

- Tableau d'avancement à l'équivalence :

	$\text{AcOH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{HO}^-_{(\text{aq})}$	$=$	$\text{AcO}^-_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
E. I.	n_0		n_1		0		Excès
E. Q.	$n_0 - \xi$		$n_1 - \xi$		ξ		Excès

A l'équivalence $n_0 - \xi = n_1 - \xi = \varepsilon$,

soit $n_0 = n_1$ ou $C_0 V_0 = C_1 V_1$.

On en déduit :

$$d = 100 C_{\text{vinaigre}} \frac{M}{\rho_{\text{vinaigre}}} = 100 \times 10 \frac{C_1 V_1}{V_0} \frac{M}{\rho_{\text{vinaigre}}} = 100 \times 10 \frac{0,10 \times 10,760,05}{10,0} \frac{1020}{1020} = 6,3$$

Le vinaigre analysé possède un degré d'acidité égal à 6,3.

- Lorsque le volume versé vaut $\frac{V_1}{2}$, le réactif limitant est HO^- et $\xi = C_1 \frac{V_1}{2} = \frac{n_0}{2}$. Alors :

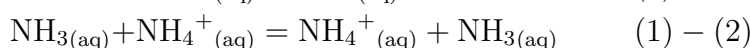
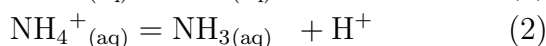
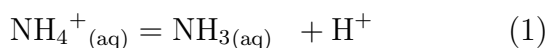
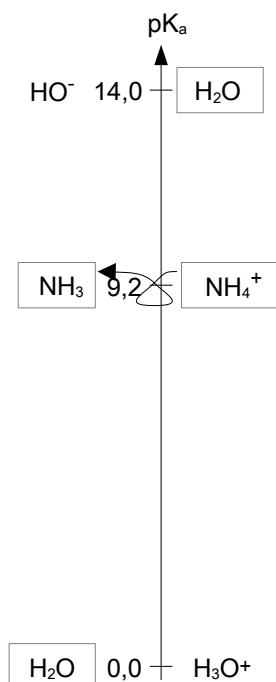
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}) + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}\right) \\ &= \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}) + \log\left(\frac{n_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-}}{n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}}\right) \\ &= \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}) + \log\left(\frac{\frac{n_0}{2}}{n_0 - \frac{n_0}{2}}\right) \\ &= \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}) \end{aligned}$$

♥ A retenir

Le pH à la demi-équivalence du titrage d'un acide faible par une base forte est égal au $\text{p}K_a$ du couple.

Entraînement 12

- Prédiction de réaction :
- Equation de réaction :



- La réaction ne modifie pas les quantités de matière, égales à celles introduites.
- Calcul de la quantité de matière d'ions ammonium :

$$n_{\text{NH}_4^+} = n_{\text{NH}_4\text{Cl introduit}} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = \frac{1,07}{53,5} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

- Calcul de la quantité de matière d'ammoniac (on note w la fraction massique) :

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{m_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_3}} = \frac{w_{\text{NH}_3} m_{\text{ammoniaque}}}{M_{\text{NH}_3}} = \frac{w_{\text{NH}_3} \rho V}{M_{\text{NH}_3}}$$

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{0,30 \times 0,90 \times 6,4}{17,0} = 10,2 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

- Calcul du pH :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_a(\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}) + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}\right) = \text{p}K_a(\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}) + \log\left(\frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{NH}_4^+}}\right) \\ &= 9,2 + \log\left(\frac{10,2 \times 10^{-2}}{2,0 \times 10^{-2}}\right) = 9,9 \end{aligned}$$

- Commentaire :

On a réalisé une solution d'un acide faible et de sa base conjuguée en quantité proche, il s'agit d'une solution tampon de pH = 9,9.