

## ACIDES ET BASES ; APPROXIMATIONS - corrigé des exercices

### A. EXERCICES DE BASE

#### I. Domaines de prédominance

a. • Pour une solution de sulfure d'hydrogène, la relation :  $\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log\left(\frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}\right) = \text{pK}_{a2} + \log\left(\frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}\right)$

montre que  $\text{H}_2\text{S}$  est prédominant sur  $\text{HS}^-$  pour  $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$ ,  $\text{HS}^-$  étant lui même prédominant sur  $\text{S}^{2-}$  dans la mesure où  $\text{pH} < \text{pK}_{a2}$ .

♦ remarque : on obtient ainsi plus précisément :

$$\log([\text{H}_2\text{S}]) \approx -\text{pC} ; \log([\text{HS}^-]) \approx \text{pH} - (\text{pK}_{a1} + \text{pC}) ; \log([\text{S}^{2-}]) \approx 2 \text{pH} - (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} - \text{pC}).$$

• De même,  $\text{S}^{2-}$  est prédominant sur  $\text{HS}^-$  pour  $\text{pH} > \text{pK}_{a2}$ ,  $\text{HS}^-$  étant lui même prédominant sur  $\text{H}_2\text{S}$  dans la mesure où  $\text{pH} > \text{pK}_{a1}$ .

♦ remarque : on obtient ainsi plus précisément :

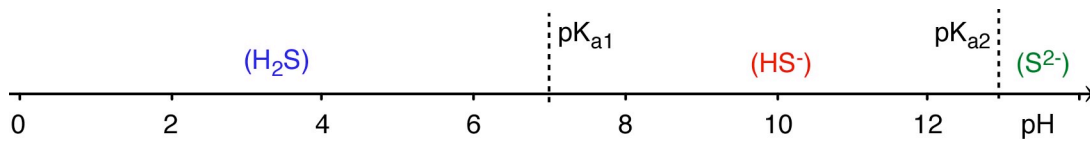
$$\log([\text{H}_2\text{S}]) \approx (\text{pK}_{a1} - \text{pC}) - \text{pH} ; \log([\text{HS}^-]) \approx -\text{pC} ; \log([\text{S}^{2-}]) \approx \text{pH} - (\text{pK}_{a2} + \text{pC}).$$

• Enfin, dans la zone intermédiaire ( $\text{pK}_{a1} < \text{pH} < \text{pK}_{a2}$ ),  $\text{HS}^-$  prédomine sur  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{S}^{2-}$ .

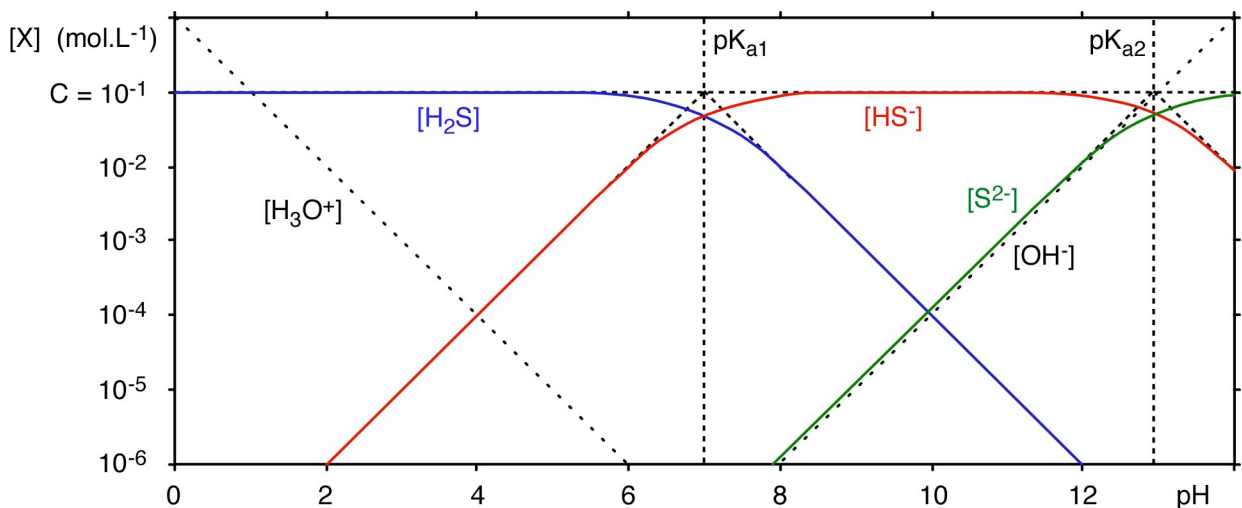
♦ remarque : on obtient ainsi plus précisément :

$$\log([\text{H}_2\text{S}]) \approx (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} - \text{pC}) - 2 \text{pH} ; \log([\text{HS}^-]) \approx (\text{pK}_{a2} - \text{pC}) - \text{pH} ; \log([\text{S}^{2-}]) \approx -\text{pC}.$$

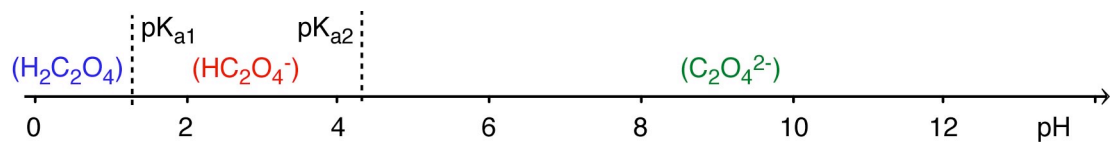
• Ceci peut être représenté sur un diagramme de prédominance :



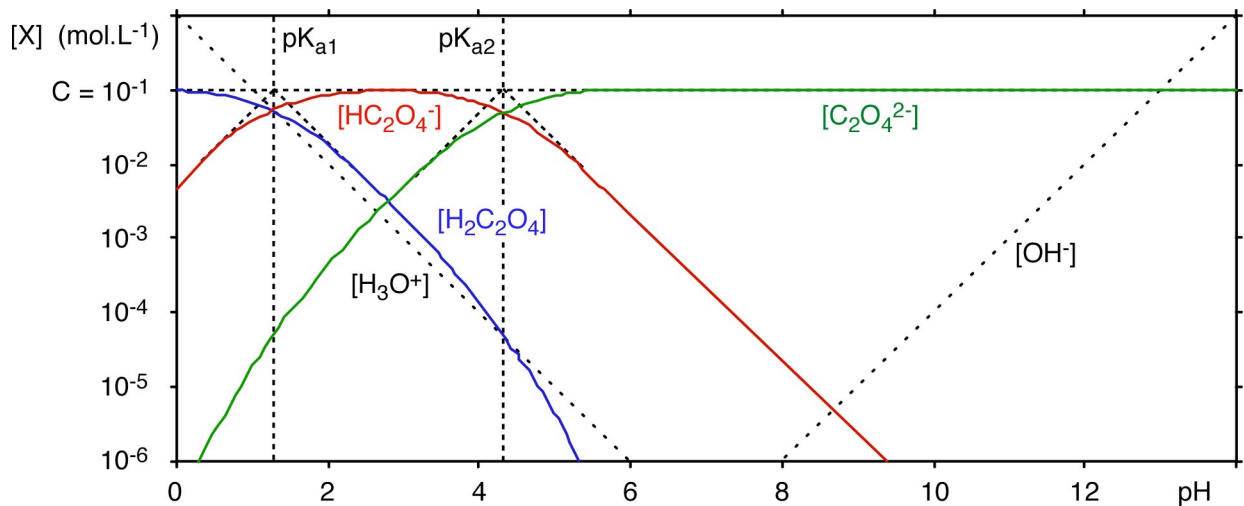
♦ remarque : ceci peut être précisé par un diagramme logarithmique des concentrations en fonction du pH, tracé ici pour une concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  :



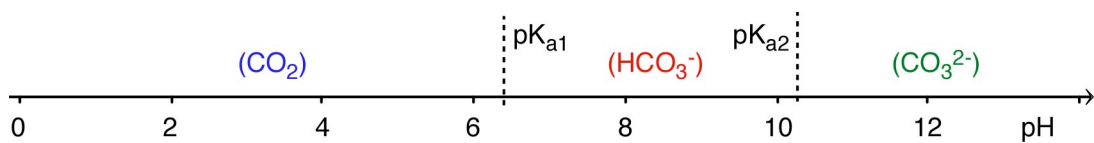
- b. • Pour une solution d'acide éthanedioïque on obtient de même :



♦ remarque : ceci peut être précisé par un diagramme logarithmique des concentrations en fonction du pH, tracé ici pour une concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  :

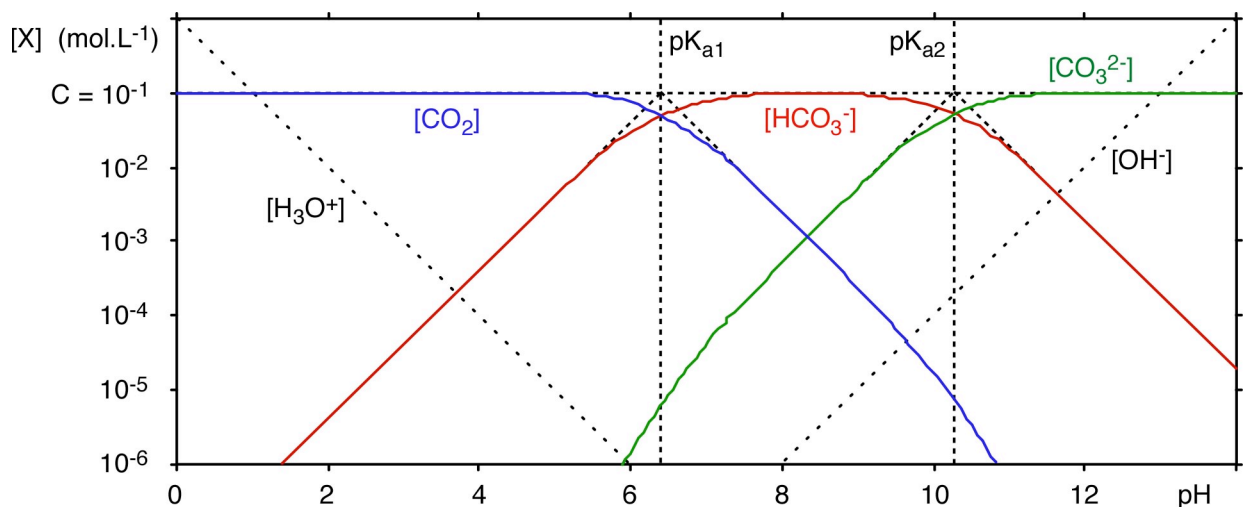


- c. • Pour une solution de dioxyde de carbone on obtient de même :



♦ remarque : dans ce cas, la première dissociation s'écrit :  $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ .

♦ remarque : ceci peut être précisé par un diagramme logarithmique des concentrations en fonction du pH, tracé ici pour une concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  :



## II. Pollution par $\text{CO}_2$

1.a. • L'électrolyte fort  $\text{NaHSO}_4$  est un composé ionique constitué d'ions métalliques  $\text{Na}^+$  et d'ions non-métalliques  $\text{HSO}_4^-$  ; ces ions ne font que se séparer lors de la dissolution avec dissociation totale. Du point de vue acido-basique (en mettant à part la dissolution-dissociation), on peut donc considérer que les espèces introduites en solution (en plus du solvant  $\text{H}_2\text{O}$ ) sont  $\text{Na}^+$  et  $\text{HSO}_4^-$ .

♦ remarque : par réaction dans l'eau, on peut rechercher s'il se forme des espèces acido-basiques conjuguées  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , mais ces espèces ne sont pas introduites ; on considère de mêmes que les ions  $\text{H}^+_{\text{aq}}$  et  $\text{HO}^-_{\text{aq}}$  issus de l'autoprotolyse ne sont pas introduits lors de la préparation de la solution.

1.b. • Parmi les espèces introduites, l'acide le plus fort est  $\text{HSO}_4^-$  et la base la plus forte est  $\text{H}_2\text{O}$  (étant base conjuguée d'un acide fort,  $\text{HSO}_4^-$  est une base indifférente, donc encore plus faible que  $\text{H}_2\text{O}$ ). La réaction prépondérante est donc :  $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ .

1.c. • La base  $\text{H}_2\text{O}$  est très faible (limite des bases indifférentes) et l'acide  $\text{HSO}_4^-$  est faible ; la réaction est donc limitée par un équilibre.

• Plus précisément, la constante d'équilibre correspond au rapport des constantes  $K_a$  des deux couples :  $K = \frac{K_a(\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-})}{K_a(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O})} = 10^{-1,9} < 1$ . Ceci correspond à une réaction un peu limitée, mais loin d'être négligeable (l'acide est presque fort puisque le  $\text{p}K_a$  est proche de zéro).

1.d. • La réaction précédente laisse en solution :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{SO}_4^{2-}] = x$  ;  $[\text{Na}^+] = C = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{HSO}_4^-] = C - x$ .

• La condition d'équilibre est :  $K = \frac{x^2}{C - x}$  d'où on déduit :  $x = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4KC}}{2} \approx 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; la réaction se fait donc à 40%.

2.a. • L'état d'équilibre de la solution ne dépend pas de l'ordre d'introduction des différentes espèces.

2.b. • L'acide le plus fort est  $\text{H}_3\text{O}^+$  et l'addition d'un acide  $\text{CO}_2$  plus faible (qui reste à la concentration initiale  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) ne modifie rien à l'équilibre des autres espèces.

• Plus précisément, la question précédente indique  $\text{pH} = -\log(x) = 1,7 < \text{p}K_a(\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-)$  ; la solution initiale est donc dans le domaine de prédominance de  $\text{CO}_2$  et ce dernier ne réagit pas.

♦ remarque : la première dissociation de  $\text{CO}_2$  s'écrit :  $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ .

## III. pH de mélanges

a) • Dans une solution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à la concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $\text{HS}^-$  à la concentration  $C' = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , la première réaction prépondérante est :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{S}$  et elle est

presque totale (la constante est :  $K = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}{K_a(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-)} = 10^{2,2} \gg 1$ ) mais un peu limitée par un

équilibre (si on suppose le contraire, la seconde réaction prépondérante est la même en sens inverse).

• En utilisant un avancement volumique de réaction  $x$ , les relations d'équilibre correspondent à :  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-] = K'_{a1} \cdot [\text{H}_2\text{S}]$  d'où on tire :  $\frac{x}{C' - x} = \frac{K_a \cdot (C - x)}{K'_{a1} x}$  puis :

$$x = C \frac{K_a - \sqrt{K_a K'_{a1}}}{K_a - K'_{a1}} \approx 0,093 \text{ mol.L}^{-1} \text{ (compte tenu de } C' = C).$$

- On en déduit par conséquent :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{x}{C-x}\right) = \text{pK}'_{a1} + \log\left(\frac{C'-x}{x}\right) = 5,9.$$

♦ remarque : compte tenu de  $C' = C$ , on obtient forcément :  $\text{pH} = \frac{\text{pK}_a + \text{pK}'_{a1}}{2}$  (par "symétrie").

- b) • Dans une solution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à la concentration  $C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $\text{S}^{2-}$  à la concentration  $C' = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , la première réaction prépondérante est :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{HS}^-$  et elle est

totale (la constante est :  $K = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-)}{K_a(\text{HS}^-/\text{S}^{2-})} = 10^{8,1} \gg 1$ ).

• On obtient ainsi :  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[\text{S}^{2-}] \approx 0$  (négligeable) et  $[\text{HS}^-] \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ; c'est-à-dire qu'on est ramené au cas précédent ; par suite :  $\text{pH} = 5,9$ .

- c) • Dans une solution de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à la concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $\text{S}^{2-}$  à la concentration  $C' = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , la première réaction prépondérante est :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{HS}^-$  et elle est totale ( $K = 10^{8,1} \gg 1$ ). On obtient ainsi :  $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{S}^{2-}] \approx 0$  (négligeables) et  $[\text{HS}^-] \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- La deuxième réaction prépondérante est :  $\text{HS}^- + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{S}^{2-}$  (solution de  $\text{HS}^-$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ )

et elle est très partielle (la constante est :  $K = \frac{K_a(\text{HS}^-/\text{S}^{2-})}{K_a(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-)} = 10^{-5,9} \ll 1$ ).

- Avec un avancement volumique de réaction  $x$ , on obtient d'une façon analogue à la question (a) :

$$\frac{x}{C-2x} = \frac{K'_{a2} \cdot (C-2x)}{K'_{a1} x} \text{ qui donne : } x \approx C \sqrt{\frac{K'_{a2}}{K'_{a1}}} \approx 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \text{ (compte tenu de } x \ll C \text{). On en déduit}$$

par conséquent :  $\text{pH} = \text{pK}'_{a1} + \log\left(\frac{C}{x}\right) = \text{pK}'_{a2} + \log\left(\frac{x}{C}\right) = \frac{\text{pK}'_{a1} + \text{pK}'_{a2}}{2} = 9,95$ .

#### IV. pH d'une solution d'un composé amphotère

- Dans une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à la concentration  $C = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , la réaction prépondérante est :  $\text{HCO}_3^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CO}_3^{2-}$  et elle est très partielle. On peut donc utiliser les

approximations :  $[\text{CO}_3^{2-}] \approx \frac{K_{a2}C}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$  et  $[\text{CO}_2] \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]C}{K_{a1}}$  (avec  $[\text{HCO}_3^-] \approx C$ ). Puisque la réaction prépon-

dérante correspond à :  $[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_2]$ , le pH de la solution est donc :  $\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2} = 8,35$ .

- Dans une solution d'hydrogénosulfure de sodium à la concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , la réaction prépondérante est :  $\text{HS}^- + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{S}^{2-}$  et elle est très partielle. D'une façon analogue à la précé-

dente, le pH de la solution est donc :  $\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2} = 9,95$ .

- Dans une solution d'hydrogénéoxalate de sodium à la concentration  $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , la réaction prépondérante est :  $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  et elle est assez partielle. D'une façon ana-

logue à la précédente, le pH de la solution est donc :  $\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2} = 2,8$ .

♦ remarque : on peut vérifier que pour ce pH les autres espèces sont nettement minoritaires :

$$\frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{C} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} = 3 \cdot 10^{-2} \text{ (négligeable)}.$$

## B. EXERCICE D'APPROFONDISSEMENT

### V. Diagramme logarithmique des concentrations

1. • Sans faire le calcul complet, la relation :  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right)$  montre que :

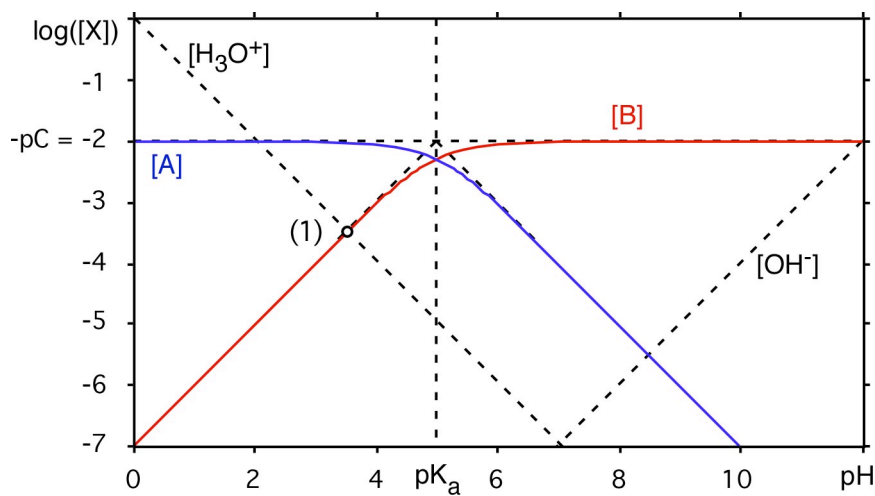
◊ A prédomine pour  $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$  :

$$[\text{A}] \approx C ; \log([\text{A}]) \approx -\text{pC} ; [\text{B}] \approx \frac{CK_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} ; \log([\text{B}]) \approx \text{pH} - (\text{pK}_a + \text{pC}) ;$$

◊ B prédomine pour  $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$  :

$$[\text{B}] \approx C ; \log([\text{B}]) \approx -\text{pC} ; [\text{A}] \approx \frac{C[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} ; \log([\text{A}]) \approx (\text{pK}_a - \text{pC}) - \text{pH}.$$

• Ceci peut se résumer sur un diagramme logarithmique des concentrations :



• Pour calculer plus précisément au voisinage de  $\text{pH} = \text{pK}_a$ , la relation d'équilibre :  $[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+] = K_a[\text{A}]$

et la conservation de l'espèce A/B :  $[\text{A}] + [\text{B}] = C$  donnent :  $[\text{A}] = \frac{C[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}$  et  $[\text{B}] = \frac{CK_a}{K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]}$ .

2. • En considérant que solution d'acide faible n'est pas trop diluée, la réaction prépondérante (très partielle) est :  $\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$ .

• Le transfert protonique donne :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B}] + [\text{OH}^-] \approx [\text{B}]$  et par suite :  $\text{pH} \approx \frac{\text{pK}_a + \text{pC}}{2}$  (point (1) du graphique).

◊ remarque : ceci correspond à :  $[\text{A}] \approx C$  et  $[\text{B}] \ll C$  (réaction très partielle), d'où :  $[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]^2 \approx K_a C$ .