

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 : $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}1} + \log\left(\frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]}\right) = \text{pK}_{\text{a}2} + \log\left(\frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}\right)$

montre que H_2S est prédominant sur HS^- pour $\text{pH} < \text{pK}_{\text{a}1}$, HS^- étant lui-même prédominant sur S^{2-} dans la mesure où $\text{pH} < \text{pK}_{\text{a}2}$.

◊ remarque : on obtient ainsi plus précisément :

$$\log([\text{H}_2\text{S}]) \approx -\text{pC} ; \log([\text{HS}^-]) \approx \text{pH} - (\text{pK}_{\text{a}1} + \text{pC}) ; \log([\text{S}^{2-}]) \approx 2\text{pH} - (\text{pK}_{\text{a}1} + \text{pK}_{\text{a}2} - \text{pC}).$$

- De même, S^{2-} est prédominant sur HS^- pour $\text{pH} > \text{pK}_{\text{a}2}$, HS^- étant lui-même prédominant sur H_2S dans la mesure où $\text{pH} > \text{pK}_{\text{a}1}$.

◊ remarque : on obtient ainsi plus précisément :

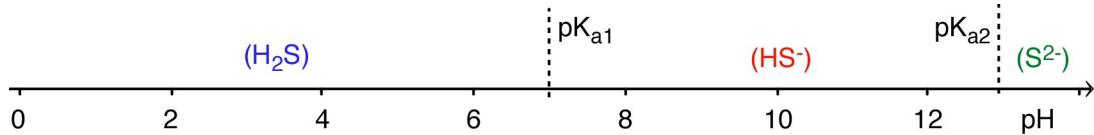
$$\log([\text{H}_2\text{S}]) \approx (\text{pK}_{\text{a}1} - \text{pC}) - \text{pH} ; \log([\text{HS}^-]) \approx -\text{pC} ; \log([\text{S}^{2-}]) \approx \text{pH} - (\text{pK}_{\text{a}2} + \text{pC}).$$

- Enfin, dans la zone intermédiaire ($\text{pK}_{\text{a}1} < \text{pH} < \text{pK}_{\text{a}2}$), HS^- prédomine sur H_2S et S^{2-} .

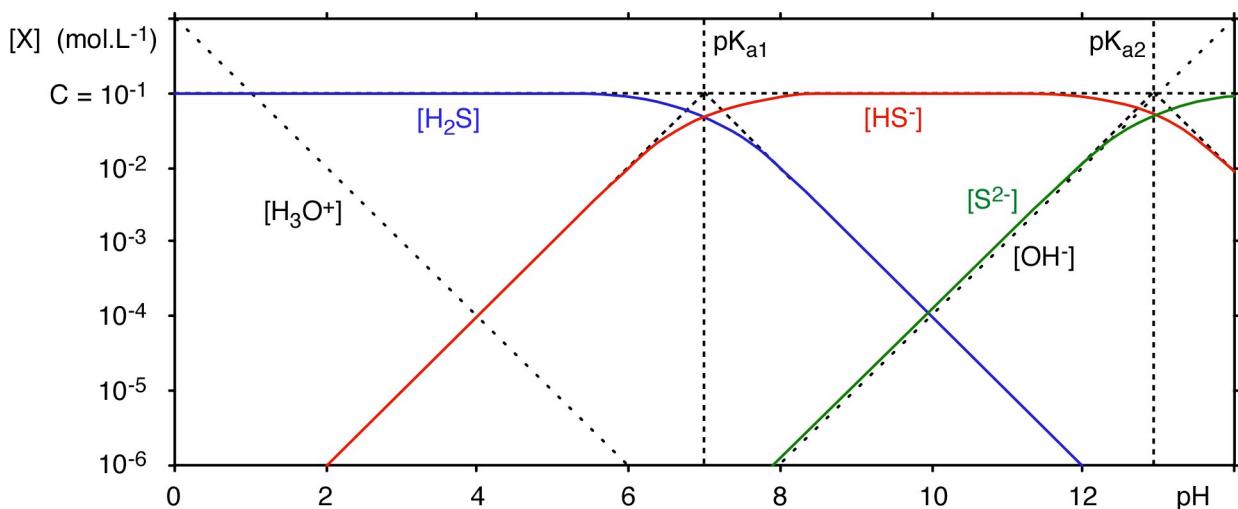
◊ remarque : on obtient ainsi plus précisément :

$$\log([\text{H}_2\text{S}]) \approx (\text{pK}_{\text{a}1} + \text{pK}_{\text{a}2} - \text{pC}) - 2\text{pH} ; \log([\text{HS}^-]) \approx (\text{pK}_{\text{a}2} - \text{pC}) - \text{pH} ; \log([\text{S}^{2-}]) \approx -\text{pC}.$$

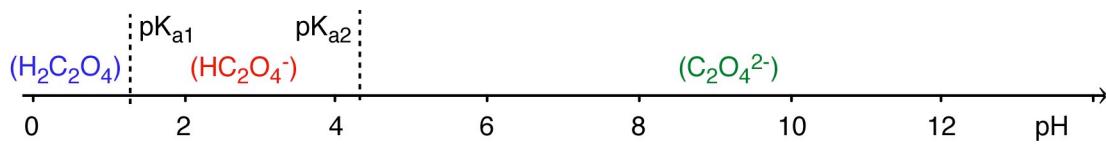
- Ceci peut être représenté sur un diagramme de prédominance :



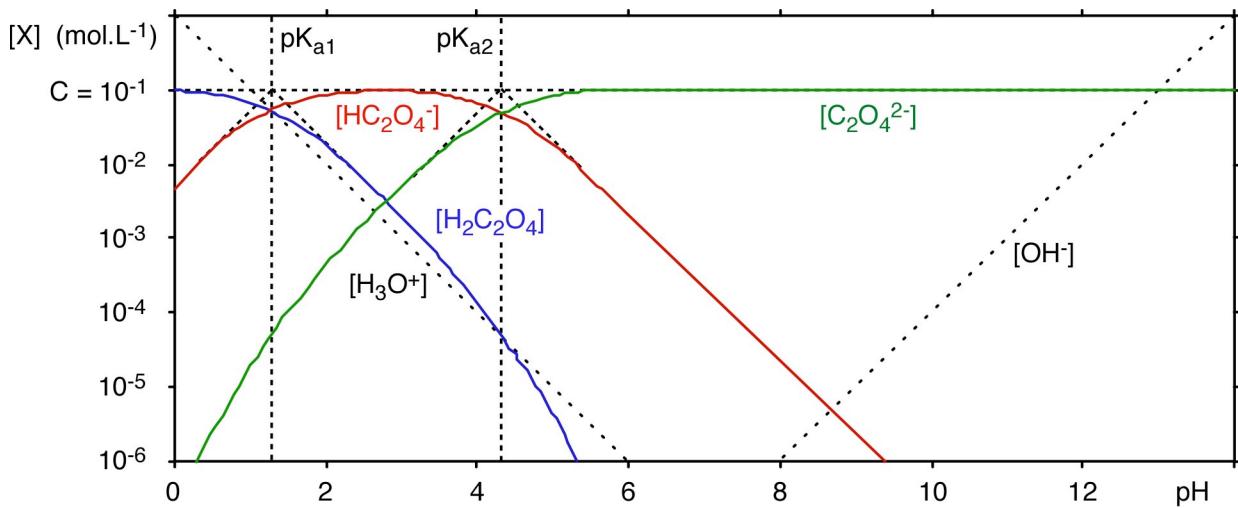
◊ remarque : ceci peut être précisé par un diagramme logarithmique des concentrations en fonction du pH, tracé ici pour une concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$:



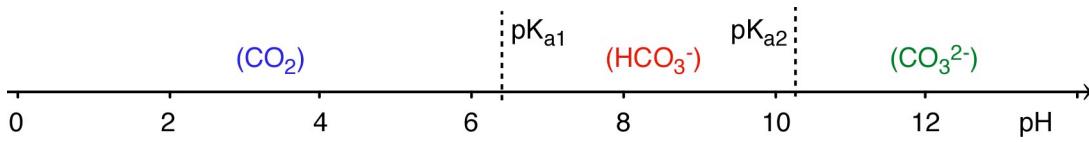
- b. • Pour une solution d'acide éthanedioïque on obtient de même :



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

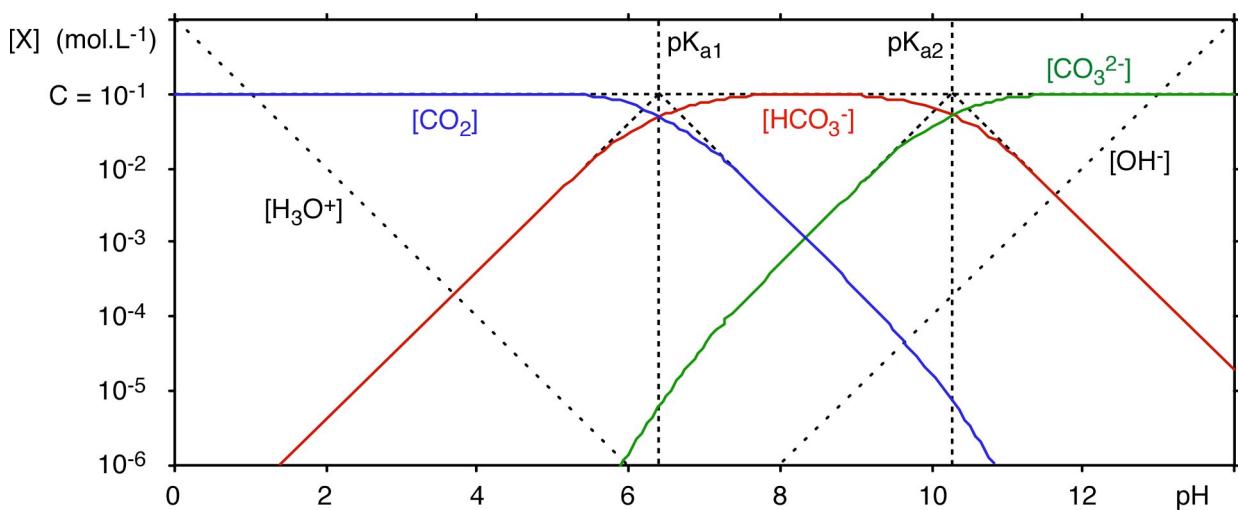


- c. • Pour une solution de dioxyde de carbone on obtient de même :



◊ 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 CO₂

1.a. • L'électrolyte fort NaHSO₄ est un composé ionique constitué d'ions métalliques Na⁺ et d'ions non-métalliques HSO₄⁻; 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 H₂O) sont Na⁺ et HSO₄⁻.

◊ remarque : par réaction dans l'eau, on peut rechercher s'il se forme des espèces acido-basiques conjuguées H₂SO₄ et SO₄²⁻, mais ces espèces ne sont pas introduites ; on considère de même que les ions H⁺_{aq} et HO⁻_{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 HSO₄⁻ et la base la plus forte est H₂O (étant base conjuguée d'un acide fort, HSO₄⁻ est une base indifférente, donc encore plus faible que H₂O). La réaction prépondérante est donc : HSO₄⁻ + H₂O ⇌ H₃O⁺ + SO₄²⁻.

1.c. • La base H₂O est très faible (limite des bases indifférentes) et l'acide HSO₄⁻ 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 pK_a est proche de zéro).

1.d. • La réaction précédente laisse en solution : [H₃O⁺] = [SO₄²⁻] = x ; [Na⁺] = C = 5,0.10⁻² mol.L⁻¹ ; [HSO₄⁻] = C - x.

• La condition d'équilibre est : $K = \frac{x^2}{C-x}$ d'où on déduit : $x = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4KC}}{2} \approx 2,0.10^{-2}$ 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 H₃O⁺ et l'addition d'un acide CO₂ plus faible (qui reste à la concentration initiale 10⁻² mol.L⁻¹) ne modifie rien à l'équilibre des autres espèces.

• Plus précisément, la question précédente indique pH = -log(x) = 1,7 < pK_a(CO₂/HCO₃⁻) ; la solution initiale est donc dans le domaine de prédominance de CO₂ et ce dernier ne réagit pas.

◊ remarque : la première dissociation de CO₂ s'écrit : CO₂ + 2 H₂O ⇌ H₃O⁺ + HCO₃⁻.

III. pH de mélanges

a) • Dans une solution de CH₃COOH à la concentration C = 0,1 mol.L⁻¹ et de HS⁻ à la concentration C' = 0,1 mol.L⁻¹, la première réaction prépondérante est : CH₃COOH + HS⁻ ⇌ CH₃COO⁻ + H₂S et elle est presque totale (la constante est : $K = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)}{K_a(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-)} = 10^{2,2} \gg 1$) 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 : [H₃O⁺][CH₃COO⁻] = K_a[CH₃COOH] et [H₃O⁺][HS⁻] = K'_{a1}·[H₂S] d'où on tire : $\frac{x}{C'-x} = \frac{K_a \cdot (C-x)}{K'_a x}$ puis :

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

- 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 CH_3COOH à la concentration $C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ et de 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 CH_3COOH à la concentration $C = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de 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 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) :

$\frac{x}{C-2x} = \frac{K'_{a2}(C-2x)}{K'_{a1}x}$ qui donne : $x \approx C \sqrt{\frac{K'_{a2}}{K'_{a1}}} \approx 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (compte tenu de $x \ll C$). 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 : $[\text{CO}_3^{2-}] \approx \frac{K_{a2}C}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \text{ et } [\text{CO}_2] \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]C}{K_{a1}}$ (avec $[\text{HCO}_3^-] \approx C$). Puisque la réaction prépondérante 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 précédente, le pH de la solution est donc : $\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2} = 9,95$.

• Dans une solution d'hydrogénooxalate 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 analogue à la précédente, le pH de la solution est donc : $\text{pH} = \frac{\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}}{2} = 2,8$.

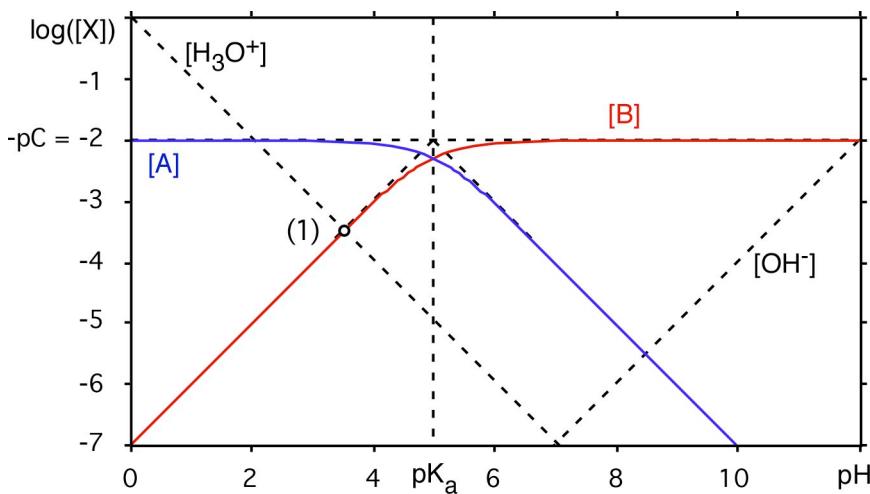
◊ remarque : on peut vérifier que pour ce pH les autres espèces sont nettement minoritaires : $\frac{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{C} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} = 3 \cdot 10^{-2}$ (négligeable).

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 $\text{pH} < \text{pK}_a - 1$:
 $[\text{A}] \approx C ; \log([\text{A}]) \approx -pC ; [\text{B}] \approx \frac{CK_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} ; \log([\text{B}]) \approx \text{pH} - (\text{pK}_a + pC) ;$
 - ◊ B prédomine pour $\text{pH} > \text{pK}_a + 1$:
 $[\text{B}] \approx C ; \log([\text{B}]) \approx -pC ; [\text{A}] \approx \frac{C[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} ; \log([\text{A}]) \approx (\text{pK}_a - pC) - \text{pH}.$

- 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 : $\text{pH} \approx \frac{\text{pK}_a + pC}{2}$ (point (1) du graphique).

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