

RÉACTIONS DE TRANSFERT ; ACIDES ET BASES - corrigé des exercices

A. EXERCICES DE BASE

I. Relations entre concentrations des espèces en solution

• En notant : $C = C(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C' = C(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, la conservation de l'espèce éthanoïque est caractérisée par : $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = C + C' = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$.

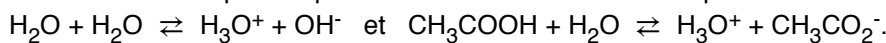
• La conservation de l'élément sodium correspond à : $[\text{Na}^+] = C'$.

• L'équilibre d'autoprotolyse est caractérisé par : $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$.

• La dissociation de l'acide éthanoïque est caractérisé par : $\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_a$.

• La relation d'électroneutralité correspond à : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$.

• La relation de transfert protonique se déduit des deux réactions pouvant donner lieu à ce transfert :

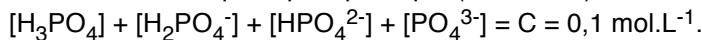


On peut ainsi écrire : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] - C'$ (on considère que si des CH_3COOH se sont dissociés, les CH_3CO_2^- introduits n'ont pas capté de H^+ ; si c'est en réalité le contraire, cela revient au même algébriquement compte tenu de la conservation de l'espèce éthanoïque).

♦ remarque : compte tenu des conservations du sodium et de l'espèce éthanoïque, la relation de transfert protonique est équivalente à la relation d'électroneutralité.

II. Relations entre concentrations des espèces en solution

1. • La conservation de l'espèce phosphorique (élément P) est caractérisée par :



• La conservation de l'espèce aminée (élément N) correspond à : $[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 2C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

• L'équilibre d'autoprotolyse est caractérisé par : $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_e$.

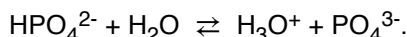
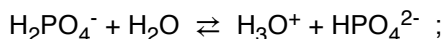
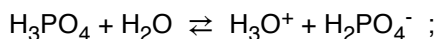
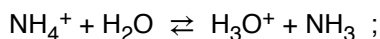
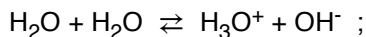
• Les trois dissociations de l'acide phosphorique sont caractérisées par :

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = K_1 ; \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = K_2 ; \quad \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = K_3$$

• La dissociation de l'ion ammonium est caractérisée par : $\frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = K_4$.

• L'électroneutralité correspond à : $[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$.

• La relation de transfert protonique se déduit des cinq réactions pouvant donner lieu à ce transfert :



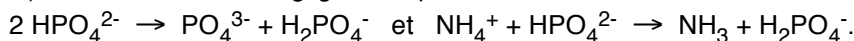
• On peut ainsi écrire : $[\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{OH}^-] + [\text{NH}_3] + [\text{PO}_4^{3-}]$.

♦ remarque : on peut combiner les réactions phosphoriques pour mettre en évidence le nombre de H^+ transférés : $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$.

2. • L'électroneutralité peut se déduire du transfert protonique et des conservations des différentes espèces en remplaçant $[\text{NH}_3]$ par $(2C - [\text{NH}_4^+])$, puis C par $([\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}])$.

3.a. • L'ion ammonium est l'acide du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$. L'ion hydrogénophosphate est à la fois l'acide du couple $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ et la base du couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$. Ce sont des acides et bases faibles, mais (pourvu qu'ils ne soient pas trop dilués) leur action est nettement plus importante en comparaison des rôles d'acide et base indifférents qu'exerce le solvant H_2O .

3.b. • Si on néglige les autres espèces en comparaison (et en particulier le solvant H_2O et les ions issus de l'autoprotolyse), les réactions non négligeables peuvent être :



• Toutefois, l'acide H_2PO_4^- ainsi formé est aussi la base du couple $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$; compte tenu de la présence d'une quantité double d'ions ammonium, il peut être prudent d'envisager la possibilité des réactions supplémentaires :



♦ remarque : pour simplifier d'avantage, il faudrait connaître les valeurs des constantes d'acidité.

• L'électroneutralité donne alors : $[\text{NH}_4^+] \approx [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2 [\text{HPO}_4^{2-}] + 3 [\text{PO}_4^{3-}]$.

• Le transfert protonique donne de même : $2 [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx [\text{NH}_3] + [\text{PO}_4^{3-}]$.

♦ remarque : la correspondance entre ces deux relations est la même que pour la question précédente.

B. EXERCICE D'APPROFONDISSEMENT

III. Effet d'ion commun ; exception à la loi de dilution d'Ostwald

• Les réactions s'écrivent : $\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}_3\text{O}^+$ et $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$; le transfert protonique donne : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{B}] + [\text{OH}^-]$; les équilibres imposent : $K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{A}]}$ et $K_e = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$.

• La conservation de l'espèce acido-basique considérée donne : $[\text{A}] + [\text{B}] = \text{C}$; le coefficient de dissociation correspond à : $[\text{B}] = \alpha \text{C}$ et $[\text{A}] = (1 - \alpha) \text{C}$.

• Ces équations peuvent donc se résumer en : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha \text{C} + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$ et $K_a = \frac{\alpha [\text{H}_3\text{O}^+]}{1 - \alpha}$. Quand $\text{C} \rightarrow 0$, la première équation donne : $[\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \sqrt{K_e}$ (contribution de l'autoprotolyse), et la seconde équation donne alors : $K_a \approx \frac{\alpha \sqrt{K_e}}{1 - \alpha}$ d'où on tire : $\alpha \approx \frac{K_a}{K_a + \sqrt{K_e}}$.

• On obtient donc $\alpha \rightarrow 1$ si $\sqrt{K_e} \ll K_a$ (c'est-à-dire $\text{p}K_a < \frac{\text{p}K_e}{2}$), mais par contre $\alpha \rightarrow \frac{K_a}{\sqrt{K_e}} \ll 1$ si $\sqrt{K_e} \gg K_a$ (c'est-à-dire $\text{p}K_a > \frac{\text{p}K_e}{2}$).