

Correction CTM – TD 4

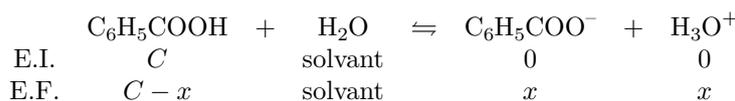
Réactions acido-basiques

I - Acide fort, base forte

- On a dans l'eau : $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ et donc $[\text{H}^+] = C_a$. D'où $\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log C_a = 2$.
- On a dans l'eau $\text{NaOH} \rightarrow \text{HO}^-(\text{aq}) + \text{Na}^+(\text{aq})$ et donc $[\text{HO}^-] = C_b$.
D'où $\text{pH} = \text{pK}_e + \log[\text{HO}^-] = \text{pK}_e + \log C_b$.
A.N : $\text{pH} = 14 + \log 2 - 1 = 13,3$ en prenant $\log 2 = 0,3$.

II - Acide fort ou faible

- Si l'acide est fort, il doit se dissocier totalement. On aura alors une concentration C en ions oxonium, ce qui donnerait un pH de $-\log(C) = 2$. Ce n'est pas ce que l'on constate ($\text{pH} = 3,1$), on peut donc en déduire que l'acide est faible.
- On écrit la tableau d'avancement de la réaction :



L'état final étant un équilibre, on a donc $K_a = \frac{x^2}{C-x}$. De plus on connaît le pH à l'équilibre, on a donc $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

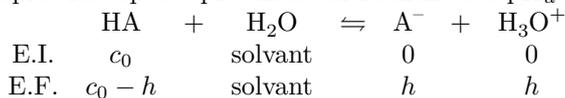
On en déduit $\text{pK}_a = 2\text{pH} + \log(C - 10^{-\text{pH}}) = 4,16$.

III - Dissociation d'un acide faible

- La formule vue en cours $\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$ permet de dire que $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$ si $\text{pH} > \text{pK}_a$ et $[\text{A}^-] < [\text{AH}]$ si $\text{pH} < \text{pK}_a$. On a alors le diagramme de prédominance suivant :



- La réaction qui a lieu en solution est la réaction de dissociation de l'acide (réaction prépondérante déterminée d'après les espèces présentes sur l'échelle des pK_a ci-contre) :



La constante d'équilibre s'écrit : $K_a = \frac{h^2}{c_0 - h}$. En définissant le

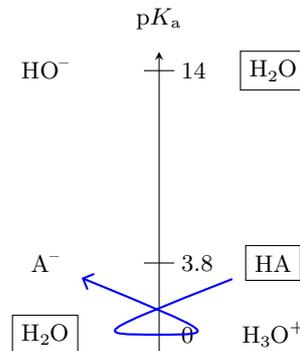
taux de dissociation $\alpha = \frac{h}{c_0}$, on obtient $K_a = \frac{c_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$. Comme

$K_a = 10^{-3,8}$, l'équilibre est *a priori* décalé en faveur des réactifs (on peut également voir sur l'échelle des pK_a que la réaction est thermodynamiquement défavorisée), on peut légitimement sup-

poser $\alpha \ll 1$ et donc $1 - \alpha \approx 1$. Il vient alors : $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}$.

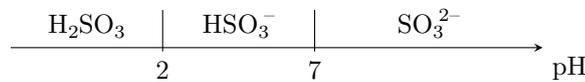
A.N. : $\alpha = 4 \cdot 10^{-2}$. Le résultat obtenu légitime l'approximation réalisée (la résolution exacte de l'équation du second degré mènerait à $\alpha = 3,9 \cdot 10^{-2}$).

- Un pH-mètre mesure $\text{pH} = -\log(h) = -\log(\alpha c_0) = 2,4$.



IV - Diagramme de distribution

- Les différentes espèces acido-basiques envisageables sont H_2SO_3 , HSO_3^- et SO_3^{2-} . Pour des espèces ayant la même entité de base (ici SO_3), l'espèce la plus acide est celle qui porte le plus d'hydrogène. H_2SO_3 est donc plus acide que HSO_3^- qui est une espèce amphotère plus acide que SO_3^{2-} . Les couples acide-base sont $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-$ et $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$.
 Dans un couple acide-base, le domaine de prédominance de l'acide est à gauche, celui de la base à droite. On en déduit que (a) est le pourcentage de H_2SO_3 , (b) est le pourcentage de HSO_3^- et (c) est le pourcentage de SO_3^{2-} .
- À la frontière entre les domaines de prédominance de l'acide et de la base d'un couple les concentrations des deux formes sont égales et donc $\text{pH}=\text{p}K_a$. Sur la courbe cela correspond à l'intersection entre leurs courbes de pourcentages. À l'intersection entre (a) et (b), $\text{pH}=2$, donc le $\text{p}K_a$ de $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-$ est $\text{p}K_{a1} = 2$. On trouve de la même manière, grâce à l'intersection entre (b) et (c), que le $\text{p}K_a$ de $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$ est $\text{p}K_{a2} = 7$.
- On a :



On remarque que le diagramme de prédominance n'est que la projection sur l'axe des pH des intersections des courbes du diagramme de prédominance.

- On lit sur le graphique que, pour $\text{pH} = 3$, la courbe (a) vaut 5 % et la (b) 95 %. On en déduit directement $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 0,05 c_t = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{HSO}_3^-] = 0,95 c_t = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
 En revanche, on ne peut pas utiliser le diagramme de distribution pour déterminer $[\text{SO}_3^{2-}]$ car, même si cette concentration est très faible et négligeable devant les deux autres, elle n'est pas nulle et on ne peut pas l'approximer à 0. On peut cependant la déterminer en explicitant la constante d'équilibre du couple $\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}$: $K_{a2} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_3^-]}$ ce qui mène à $[\text{SO}_3^{2-}] = [\text{HSO}_3^-] \cdot 10^{\text{pH}-\text{p}K_{a2}}$.
 Soit $[\text{SO}_3^{2-}] = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

Remarque : sans utiliser le diagramme de distribution (et sans faire d'approximation), il faudrait écrire les deux relations d'équilibre des couples acide-base, une relation de conservation de l'entité SO_3 et la relation de définition du pH :

$$K_{a1} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} ; \quad K_{a2} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_3^-]} ; \quad c_t = [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SO}_3] ; \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

En utilisant ces quatre relations, on trouve :

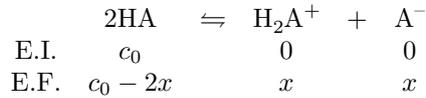
$$\boxed{[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{c_t}{\frac{K_{a1}K_{a2}}{10^{-2\text{pH}}} + \frac{K_{a1}}{10^{-\text{pH}}} + 1}} \quad \boxed{[\text{HSO}_3^-] = \frac{K_{a1} c_t}{10^{-\text{pH}} \left(\frac{K_{a1}K_{a2}}{10^{-2\text{pH}}} + \frac{K_{a1}}{10^{-\text{pH}}} + 1 \right)}} \quad \boxed{[\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2} c_t}{10^{-2\text{pH}} \left(\frac{K_{a1}K_{a2}}{10^{-2\text{pH}}} + \frac{K_{a1}}{10^{-\text{pH}}} + 1 \right)}}$$

V - État d'équilibre d'un ampholyte

- Pour chacun des couples acido-basiques, si $\text{pH} > \text{p}K_a$, la forme basique prédomine, sinon c'est la forme acide qui prédomine. Le diagramme de prédominance est alors :



2. L'espèce introduite est une espèce amphotère. La réaction prépondérante est la réaction de HA avec lui-même pour conduire aux formes protonées H_2A^+ et déprotonées A^- . Cette réaction a pour constante $K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{pK_{a1} - pK_{a2}} = 10^{-7,3}$. En introduisant l'avancement volumique x , il vient :



La constante d'équilibre s'exprime alors : $K = \frac{x^2}{(c_0 - 2x)^2}$. La valeur très faible de K légitime de supposer un équilibre en faveur des réactifs. On peut alors supposer $x \ll c_0$ soit $c_0 - x \approx c_0$. On trouve ainsi : $x = c_0 \sqrt{K}$.

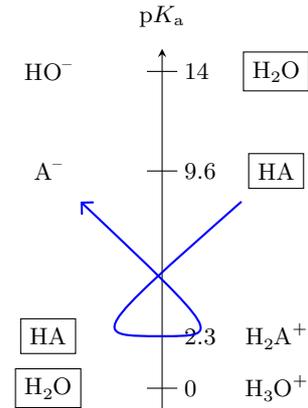
A.N. : $[HA] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$;
 $[H_2A^+] = [A^-] = x = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. *Remarque* : on vérifie que l'hypothèse $x \ll c_0$ est bien validée.

3. On peut écrire la relation de HENDERSON, reliant le pH au pK_a , pour chacun des deux couples de l'espèce amphotère :

$$\text{pH} = pK_{a1} + \log\left(\frac{[HA]}{[H_2A^+]}\right) \quad \text{et} \quad \text{pH} = pK_{a2} + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right).$$

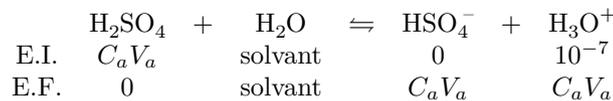
En faisant la somme de ces deux équations, on trouve $2\text{pH} = pK_{a1} + pK_{a2} + \log\left(\frac{[HA]}{[H_2A^+]} \frac{[A^-]}{[HA]}\right)$. Comme

$$[H_2A^+] = [A^-], \text{ on obtient finalement } \boxed{\text{pH} = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = 6,0}$$



VI - Titrage de l'acide sulfurique

1. La première acidité de H_2SO_4 étant forte, sa dissociation est totale dans l'eau, ce qui conduit au bilan :



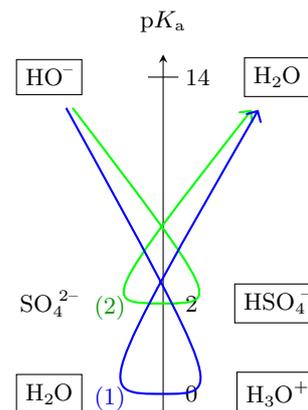
Sa deuxième acidité est faible et donne naissance à un équilibre : $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$ dont la constante est $K_a = 10^{-2} \ll 1$, ce qui signifie que son avancement est faible et peut-être négligé pour déterminer $n_{HSO_4^-}$. On a donc $n_{HSO_4^-} = n_{H_3O^+} = C_a V_a$.

De même, la dissociation de NaOH dans l'eau est totale, on en déduit de façon similaire $n_{HO^-} = C_b V_b$.

2. Le mélange des deux solution (A) et (B) met en contact les réactifs apportés : H_3O^+ , HO^- et HSO_4^- . Deux nouvelles réactions acido-basiques peuvent être envisagées :



3. On applique la méthode de la réaction prépondérante pour déterminer quelle est la réaction à prendre en compte en premier : l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte. Ici l'acide le plus fort est évidemment H_3O^+ (acide faible le plus fort existant dans l'eau). On envisagera donc en premier la réaction entre H_3O^+ et HO^- (1) puis celle entre HSO_4^- et HO^- (2).
4. On voit sur l'échelle des pK_a que la première réaction est thermodynamiquement favorisée (elle a lieu dans le sens « direct »). Sa constante d'équilibre est donc $K_1 = 10^{+|\Delta pK_a|} = 10^{14} \gg 10^4$, ce qui montre que la réaction est totale. La totalité de H_3O^+ est consommée et il reste $C_b V_b - C_a V_a$ moles d'ions HO^- susceptibles de participer à la réaction (2).



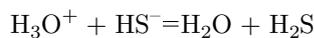
La constante d'équilibre de celle-ci est similairement $K_2 = 10^{+|\Delta pK_a|} = 10^{12} \gg 10^4$. La réaction est également totale. À l'équivalence, on a introduit les réactifs en proportions stoechiométriques, on a donc

$$C_a V_a = C_b V_b - C_a V_a, \text{ ce qui mène à } \boxed{C_a = C_b \frac{V_a}{2V_b}}. \text{ A.N. : } C_a = 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}.$$

VII - Mélange d'acides et de bases

On place les espèces présentes en solution sur une échelle d'acidité graduée en pK_a . L'objectif est de déterminer l'acide le plus fort et la base la plus forte. Notons que le chlorure d'hydrogène HCl se dissocie totalement au contact de l'eau fournissant des ions oxonium H_3O^+ . Les ions Cl^- et Na^+ sont spectateurs pour l'ensemble des réactions considérées par la suite.

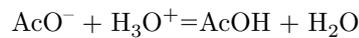
La première réaction prépondérante est par conséquent :



dont la constante d'équilibre est $K_1 = 10^7 \gg 1$. La réaction est quasi-totale et le tableau d'avancement volumique est :

	H_3O^+	+	HS^-	=	H_2O	+	H_2S
E.I.	0,15		0,10		solvant		0
E.F.	0,05		0		solvant		0,10

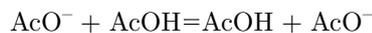
Après prise en compte de cette première réaction prépondérante, la solution est équivalente à un mélange d'ions oxonium H_3O^+ , d'ions acétate AcO^- et de H_2S . La nouvelle réaction prépondérante s'écrit :



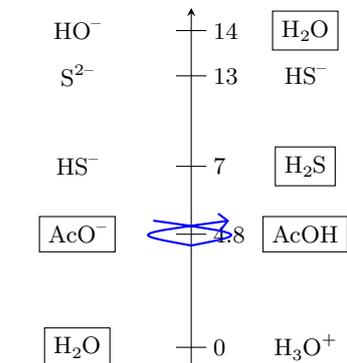
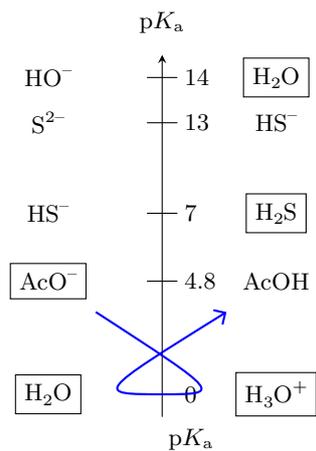
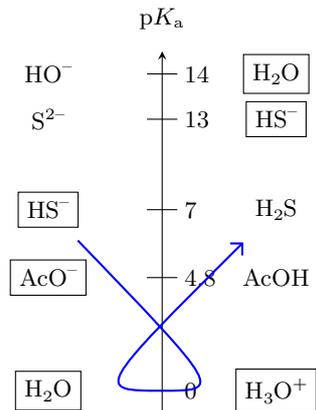
de constante $K_2 = 10^{4,8}$. La réaction est là encore quasi-totale et le tableau d'avancement s'écrit :

	H_3O^+	+	AcO^-	=	H_2O	+	$AcOH$
E.I.	0,05		0,15		solvant		0
E.F.	0,0		0,10		solvant		0,05

Après la prise en compte de cette deuxième réaction prépondérante, la solution est équivalente à un mélange d'acide acétique, d'ions acétate et de H_2S . La troisième réaction prépondérante est alors



Cette réaction, de constante $K_3 = 1$ ne modifie évidemment pas la composition de la solution, il s'agit donc d'un équilibre de contrôle.



À l'équilibre la solution contient donc $[AcOH] = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $[AcO^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ et $[H_2S] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.

On peut également en déduire la valeur du pH par la relation liant celui-ci au pK_a du couple $AcOH/AcO^-$:

$$pH = pK_{a3} + \log\left(\frac{[AcO^-]}{[AcOH]}\right) = 4,8 + \log(2) = 5,1$$