

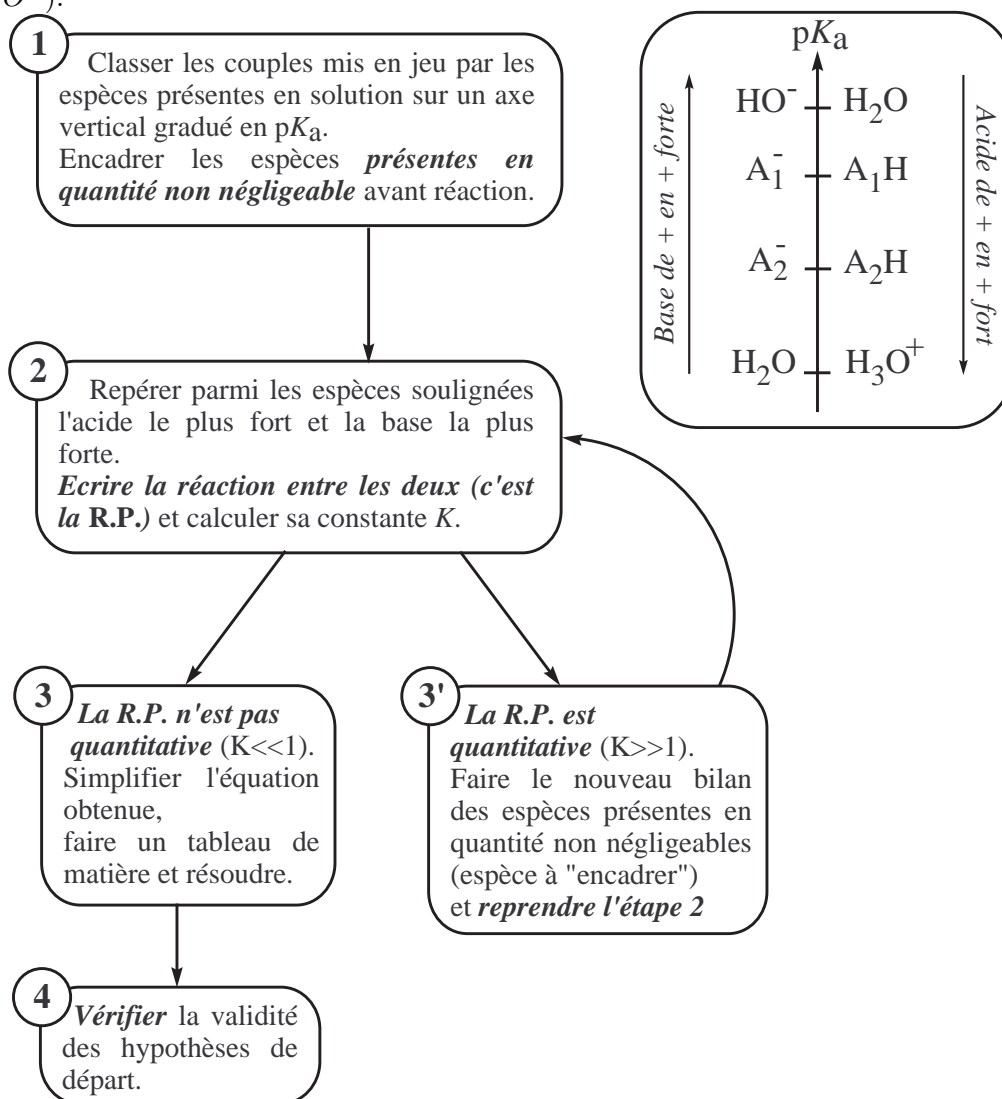
Exercices – Réactions acido-basiques

■ Méthode : utilisation de la réaction prépondérante (RP)

◇ **Définition** : La réaction prépondérante (R.P.) est la réaction qui est principalement responsable du changement de composition du système chimique. C'est donc celle qui a l'avancement le plus important.

La R.P. a lieu entre l'acide le plus fort en solution et la base la plus forte présents en solution.

En pratique : l'acide le plus fort est celui du couple de pK_a le plus petit (éventuellement H_3O^+ ou H_2O) et la base la plus forte appartient au couple de pK_a le plus élevé (éventuellement H_2O ou HO^-).



Ex-SA1.1 Réaction prépondérante et constantes d'équilibre [C2/139]

1) On mélange dans de l'eau pure les composés suivants : NH_3 , HCN , HF et S^{2-} . À l'aide d'un diagramme de prédominance, écrire la réaction prépondérante.

Données : $pK_a(NH_4^+/NH_3) = pK_a(HCN/CN^-) = 9,2$; $pK_a(HF/F^-) = 3,2$; $pK_a(HS^-/S^{2-}) = 12,9$.

2) En considérant le diagramme de prédominance précédent, préciser si les réactions entre les réactifs suivants sont totales ou limitées, puis vérifier la réponse en calculant les constantes d'équilibre :

a) HF et CN^- ; b) NH_3 et HS^- ; c) NH_4^+ et S^{2-}

Ex-SA1.2 Acide fort et base forte [C2/139]

On ajoute $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol de soude ($NaOH$) en pastilles dans 250 mL d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) à $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

- 1) Quelle est la réaction prépondérante ? Est-elle totale ou limitée ?
- 2) Faire un bilan de matière et calculer le pH final de la solution.

Rép : $pH = 1,8$.

■ Méthode : Calculer un pH à l'équilibre

- ① Écrire la RP
- ② **Hypothèse 1** : autoprotolyse de l'eau négligée.
- ③ Faire un bilan de matière et en déduire la relation entre la constante d'équilibre de la RP et l'avancement volumique (c'est une équation du second degré (★))
- ④ **Hypothèse 2** : RP peu avancée
- ⑤ Calculer le pH
- ⑥ **H2** valable lorsque $pH < pK_a - 1$ (milieu acide) ou $pH > pK_a + 1$ (milieu basique). Dans le cas contraire, $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$, résoudre l'équation du second degré (★) établie en ③ (Deux solutions, mais une seule a un sens physique ! On ne peut pas trouver une concentration négative ou supérieure à la concentration initiale du réactif !)
- ⑦ **H1** valable, en pratique, lorsque $pH < 6,5$ (solution acide) ou $pH > 7,5$ (solution basique). dans le cas contraire, la prendre en compte.

Ex-SA1.3 pH d'un solution d'acide faible [C2/141]

L'acide méthanoïque (HCO_2H) est un acide faible ($pK_a = 3,8$). Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration introduite C_0 :

- 1) $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹
- 2) $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹

Rép : $pH_1 = 2,4$ et $pH_2 = 4,2$

Ex-SA1.4 pH d'un solution de base faible [C2/141, 142]

1) On dissout dans un litre d'eau $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol d'ammociac NH_3 . Quel est le pH de la solution, sachant que $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$?

2) Un litre d'eau contient $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ammoniac et $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol d'ammonium NH_4NO_3 . calculer le pH sachant que NH_4NO_3 se dissout dans l'eau de façon totale.

3) calculer le pH de 1,0 L de solution contenant $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol de nitrate d'ammonium.

Rép : $pH_1 = 8,8$; $pH_2 = 9,2$; $pH_3 = 6,1$.

Ex-SA1.5 Préparation d'une solution tampon [C2/142]

On veut préparer 200 mL d'une solution S de $pH = 8,9$, à partir de V_1 (en mL) d'une solution d'ammoniac de concentration $C_1 = 0,100$ mol.L⁻¹ et V_2 (en mL) d'une solution de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) de concentration $C_2 = 0,150$ mol.L⁻¹.

- 1) calculer V_1 et V_2 .
- 2) Quelles sont les propriétés de la solution S ?

Rép : $V_1 = 86$ mL et $V_2 = 114$ mL.

Ex-SA1.6 Diagramme de prédominance et acide malonique [C26/259] [C6/129]

L'acide malonique de formule $HO_2C - CH_2 - CO_2H$ (noté H_2A) est un diacide caractérisé par les constantes $pK_{a1} = 2,85$ et $pK_{a2} = 5,80$.

1) Écrire les équations-bilans des réactions de H_2A et HA^- avec l'eau ; en déduire l'expression de K_{a1} et K_{a2} , puis le diagramme de prédominance des espèces.

2) Déterminer l'espèce majoritaire dans les trois solutions caractérisées par : **a)** $pH = 3,50$; **b)** $[H_3O^+] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹ ; **c)** $[HO^-] = 5,2 \cdot 10^{-10}$ mol.L⁻¹

3) Exprimer la conservation de la matière (« A » en concentration totale C_A) en fonction des pourcentages des concentrations : $\alpha(H_2A) = \frac{[H_2A]}{C_A}$, $\alpha(HA^-) = \frac{[HA^-]}{C_A}$ et $\alpha(A^{2-}) = \frac{[A^{2-}]}{C_A}$.

4) On pose $x = \frac{[HA^-]}{[H_2A]}$ et $y = \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}$. En déduire la relation entre $\alpha(HA^-)$, x et y .

5) Quelle est la composition d'une solution dont le pH est égal à 3,50 ?

Rép : 4) $\alpha(HA^-)(\frac{1}{x} + 1 + y) = 1$; 5) $\alpha(H_2A) \simeq 18,2\%$, $\alpha(HA^-) \simeq 81,4\%$, $\alpha(A^{2-}) \simeq 0,4\%$

Ex-SA1.7 Solution d'ammoniac [C12/122]

Pour le couple acido-basique NH_4^+/NH_3 : $pK_A = 9,2$

- 1) Représenter le diagramme de prédominance de ce couple.
- 2) Quelle quantité de matière n d'ammoniac faut-il ajouter à $V = 1 L$ d'eau (sans variation de volume) pour avoir $pH = 11,0$?
- 3) On dissout dans un litre d'eau $10^{-5} mol$ d'ammoniac. Quel est le pH de la solution ?

Rép : 2) $n = 0,063 mol$; 3) $pH \simeq 8,8$

Ex-SA1.8 Constantes de réactions acido-basiques [C7/67]

On fournit les pK_a de quatre couples acido-basiques :

$$pK_{a1} = pK(HCO_2H/HCO_2^-) = 3,7 \quad pK_{a2} = pK(H_3AsO_4/H_2AsO_4^-) = 2,2$$

$$pK_{a3} = pK(HClO/HClO^-) = 7,5 \quad pK_{a4} = pK(HBO_2/BO_2^-) = 9,2$$

- 1) Tracer un diagramme de prédominance de ces différentes espèces acido-basiques.
- 2) Écrire l'équation bilan et déterminer la constante d'équilibre de la réaction de :
 - a) l'ion formiate HCO_2^- avec l'acide hypochloreux $HClO$;
 - b) l'acide arsénique H_3AsO_4 avec l'ion borate BO_2^- ;
 - c) l'acide arsénique H_3AsO_4 avec l'ion formiate HCO_2^- .

Rép : 2) $K_a = 1,6 \cdot 10^4$; $K_b = 1,0 \cdot 10^7$; $K_c = 32$

Ex-SA1.9 Réaction prépondérante [C26/260]

On prépare $V = 250,0 mL$ de solution en dissolvant $n_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} mol$ d'acide nitreux et $n_2 = 8,00 \cdot 10^{-2} mol$ de formiate de sodium.

On donne : $pK_{a1} = pK_a(HNO_2/NO_2^-) = 3,20$ et $pK_{a2} = pK_a(HCOOH/HCOO^-) = 3,80$

- 1) Tracer le diagramme de prédominance des espèces mises en jeu.
- 2) Écrire l'équation-bilan de la réaction prépondérante et calculer sa constante.
- 3) Faire un bilan de matière en ne considérant que cette réaction et trouver l'avancement volumique de cette réaction lorsque l'équilibre est atteint.
- 3) Écrire les équations-bilans de toutes autres les réactions susceptibles de se produire. Déterminer leur constante de réaction. Conclure.
- 4) Déduire de ce qui précède les concentrations des différentes espèces. En déduire une valeur approchée du pH de la solution.

Rép : 4) $[NO_2^-] = [HCOOH] = 0,115 mol \cdot L^{-1}$; $[HCOO^-] = 0,205 mol \cdot L^{-1}$; $[HNO_2] = 8,5 \cdot 10^{-2} mol \cdot L^{-1}$; $pH \simeq 4,05$

■ Savoir utiliser les diagrammes de distribution.

- Par exemple, en notant C la concentration en fluor en solution (sous forme basique F^- et sous forme acide HF , avec $pK_a = 3,3$) :

$$\left. \begin{array}{l} [HF] + [F^-] = C \quad (\text{conservation de la matière}) \\ K_a = \frac{[F^-] \cdot h}{[HF]} \Leftrightarrow pH = pK_a + \log\left(\frac{[F^-]}{[HF]}\right) \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} \%HF = \frac{[HF]}{[HF] + [F^-]} = \frac{h}{K_a + h} \\ \%F^- = \frac{[F^-]}{[HF] + [F^-]} = \frac{K_a}{K_a + h} \end{array}$$

- L'intersection des deux courbes ($\%HF = \%F^-$) se produit pour $pH = pK_a$.

Ex-SA1.10 Diagramme de distribution de l'EDTA [C12/122] [C26/259]

L'EDTA (acide éthylène diammine tétraacétique) H_4Y est un tétraacide dont on donne le diagramme de répartition des espèces ci-contre.

Attribuer chaque courbe à une espèce et déterminer les pK_a .

Rép : ① correspond à H_4Y , ... et ⑤ correspond à Y^{4-}

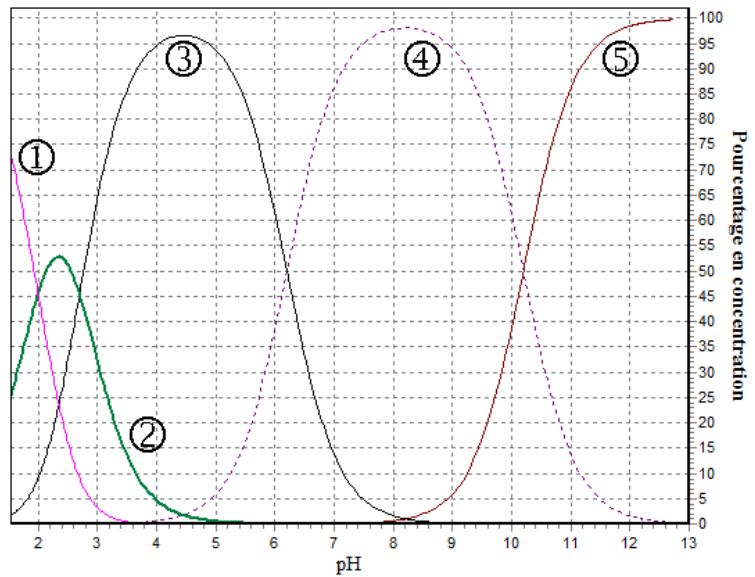
$$pK_a(H_4Y/H_3Y^-) = 2,0$$

$$pK_a(H_3Y^-/H_2Y^{2-}) = 2,7$$

$$pK_a(H_2Y^{2-}/HY^{3-}) = 6,2$$

$$pK_a(HY^{3-}/Y^{4-}) = 10,3$$

Noter que l'espèce H_3Y^- (courbe ②) n'est jamais majoritaire seule en solution.

**Ex-SA1.11** Diagramme de distribution de l'acide citrique [C26/259]

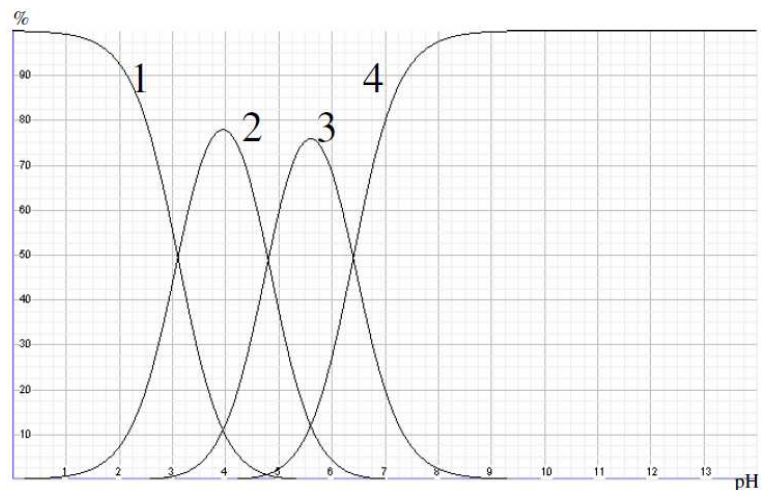
L'acide citrique de formule $C_6H_8O_7$ est un triacide noté H_3A . Le document ci-après donne son diagramme de distribution en fonction du pH . Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant « A » lorsque le pH varie.

1) Identifier chacune des courbes.

2) En déduire les constantes pK_{ai} et K_{ai} relatives aux trois couples mis en jeu.

3) $V = 250,0 \text{ mL}$ de solution ont été préparés en dissolvant $m = 1,05 \text{ g}$ d'acide citrique monohydraté $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$. a) Calculer la concentration C de la solution.

b) Déterminer, à partir de C et du diagramme de distribution, la composition du mélange à $pH = 4,50$ en supposant qu'il n'y a pas eu de dilution.



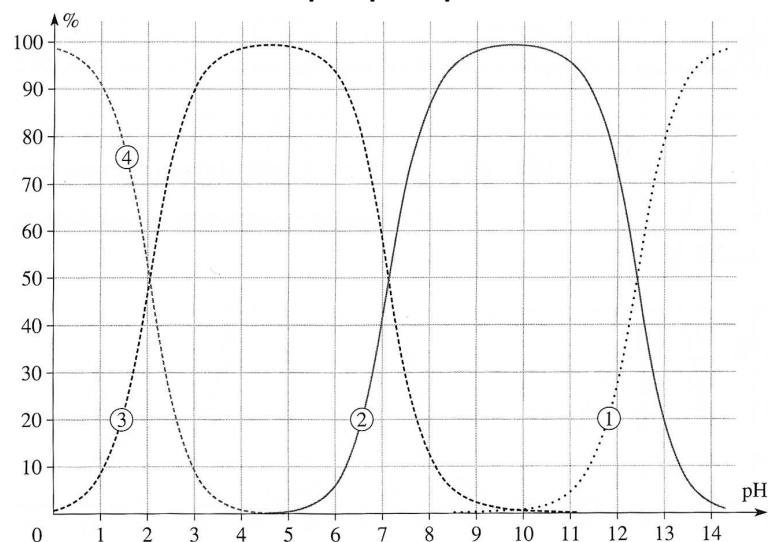
Rép : 2.a) $C = 2,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; 2.b) $[H_3A] = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[H_2A^-] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $[HA^{2-}] = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[A^{3-}] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Ex-SA1.12 Diagramme de distribution de l'acide orthophosphorique [C7/67]

L'acide orthophosphorique de formule H_3PO_4 est un triacide noté H_3A . Le document ci-contre donne son diagramme de distribution en fonction du pH . Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant lorsque le pH varie.

1) Identifier chacune des courbes.

2) En déduire les constantes pK_{ai} et K_{ai} relatives aux trois couples mis en jeu.



3) Déterminer les domaines de pH pour lesquels :

a) $\%H_3PO_4 \geq 90\%$; b) $\%HPO_4^{2-} \geq 90\%$

4) Quelle est la composition d'un mélange obtenu par addition d'un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution commerciale d'acide orthophosphorique dans de l'eau distillée de manière à obtenir un volume $V = 2 \text{ L}$ de solution lorsque le pH du mélange a la valeur $pH = 3,0$? La solution commerciale d'acide phosphorique a une densité $d = 1,71$ et contient $P = 85\%$ en masse d'acide orthophosphorique.

Données : $\mu(H_2O) = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$; $M(H_3PO_4) = 98,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Réponses :

2) H_3A/H_2A^- : $pK_{a1} = 2,1$ et $K_{a1} = 7,9 \cdot 10^{-3}$; H_2A/HA^{2-} : $pK_{a2} = 7,2$ et $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$; HA^-/A^{3-} : $pK_{a3} = 12,4$ et $K_{a3} = 4,0 \cdot 10^{-13}$; 3.a) $pH \leq 1$; 3.b) $8,2 \leq pH \leq 11,5$; 4) indication : se servir de la valeur de pH et du diagramme : $[H_3PO_4] \simeq 11\% \cdot C = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2PO_4^-] \simeq 89\% \cdot C = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; comme $\%HPO_4^{2-} \simeq \%PO_4^{3-} \simeq 0\%$, pour déterminer les concentrations correspondantes, il faut utiliser les K_{a_i} :

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [H_2PO_4^-]}{h} = 4,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{et } [PO_4^{3-}] = \frac{K_{a3} \cdot [HPO_4^{2-}]}{h} = \frac{K_{a3} \cdot K_{a2} \cdot [H_2PO_4^-]}{h^2} = 1,7 \cdot 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$$

Ex-SA1.13 [C3/122]

On dissout $n = 10^{-2}$ moles de H_2S dans $V = 1 \text{ L}$ d'eau. Pour les couples H_2S/HS^- et HS^-/S^{2-} les pK_a dans l'eau à $25^\circ C$ sont respectivement 7 et 13.

Calculer le pH de la solution.

Rép : $pH = 4,5$

Ex-SA1.14 [C3/122]

Pour les couples CO_2/HCO_3^- et HCO_3^-/CO_3^{2-} les pK_a dans l'eau à $25^\circ C$ sont respectivement 6,4 et 10,3.

Calculer le pH d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Rép : $pH = 8,3$

Ex-SA1.15 [C3/122]

Soit le triacide H_3PO_4 mis en solution à la concentration initiale $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (C_0).

On donne les pK_a :

$$pK_{a1} = pK_a(H_3PO_4/H_2PO_4^-) = 2,1;$$

$$pK_{a2} = pK_a(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7,2;$$

$$pK_{a3} = pK_a(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) = 12,1.$$

Ex-SA1.18 Mélanges [C15/139]

On réalise la dissolution dans l'eau des composés suivants :

- $C_1 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide sulfurique (considéré comme un diacide fort, la basicité de SO_4^{2-} est ignorée dans cet exercice).

- $C_2 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide nitrique (acide nitrique : monoacide fort).

- $C_3 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique (monoacide fort).

- $C_4 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ d'ammoniac NH_3 (pK_a du couple $NH_4^+/NH_3 = 9,2$).

1) Calculer le pH de la solution.

2) Refaire le calcul en prenant pour l'ammoniac NH_3 la concentration $C_4' = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

2) Refaire le calcul en prenant pour l'ammoniac NH_3 la concentration $C_4'' = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Rép : 1) $pH = 3,2$; 2) $pH = 3,7$; 3) $pH = 6,1$

Calculer le pH de la solution.

Rép : $pH = 2,2$

Ex-SA1.16 [C3/122]

Calculer le pH d'une solution à $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NH_3 . On donne le pK_a du couple NH_4^+/NH_3 dans l'eau à $25^\circ C$: 9,2.

Rép : $pH = 11,1$

Ex-SA1.17 [C3/122]

À partir de $V_A = 30 \text{ mL}$ d'une solution de H_3PO_4 à $C_A = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution de soude à $C_B = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$, on veut préparer une solution tampon de $pH = 6,9$.

On donne les pK_a :

$$pK_{a1} = pK_a(H_3PO_4/H_2PO_4^-) = 2,1;$$

$$pK_{a2} = pK_a(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7,2;$$

$$pK_{a3} = pK_a(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) = 12,1.$$

Quel est le volume V_B de solution de $NaOH$ à ajouter aux 30 mL de H_3PO_4 pour obtenir la solution tampon désirée?

Rép : $V_B = 8 \text{ mL}$

■ Exercices et problèmes de concours

Ex-SA1.19 Couple acide nitreux/ion nitrite [<ENSTIM 2005] [C15/137]

L'acide nitreux HNO_2 et l'ion nitrite NO_2^- forment un couple acido-basique de $pK_a = 3,3$.

- 1) Écrire l'équation-bilan de la réaction d'équilibre acido-basique de l'acide nitreux sur l'eau. Exprimer sa constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces mises en jeu.
- 2) Donner le diagramme de prédominance des espèces HNO_2 et NO_2^- en fonction du pH .
- 3) Lors du dosage (suivi par conductimétrie) d'un volume V_0 d'acide nitreux en concentration C_0 par de la soude concentrée (concentration $C \gg C_0$), on observe avant le point d'équivalence, une croissance quasi-linéaire de la conductivité en fonction du volume versé v , puis, après l'équivalence, une autre variation linéaire plus importante que la précédente. Interpréter ces faits.

Données : Conductivités limites molaires ioniques λ_i^0 à 298 K :

| Ion | H_3O^+ | Na^+ | HO^- | NO_2^- |
|-------------------------------------|----------|--------|--------|----------|
| λ^0 (en $S.cm^2.mol^{-1}$) | 349,6 | 50,10 | 199,1 | 71,8 |

Ex-SA1.20 Solution aqueuse d'ammoniac [<ENSTIM 2002] [C15/137]

On dose $V_b = 10 mL$ d'ammoniac (solution aqueuse d'ammoniac) de $pK_A = 9,2$ (à $T = 298 K$) de concentration C_b inconnue par une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à $C_a = 0,10 mol.L^{-1}$. La réaction est suivie par conductimétrie en mesurant la conductivité σ de la solutions au fur et à mesure de l'addition d'acide chlorhydrique. La réaction est parallèlement suivie par pH -métrie (mesure du pH au cours du même ajout). On désigne par V_a (en mL) le volume d'acide chlorhydrique versé. λ_i^0 désigne la conductivité molaire de l'ion i (à dilution infinie), assimilée ici à la conductivité molaire de l'ion i .

Données : Conductivités molaires (à dilution infinie) à $T = 298 K$:

| Ion | H_3O^+ | NH_4^+ | Cl^- | HO^- |
|-------------------------------------|----------|----------|--------|--------|
| λ^0 (en $mS.m^2.mol^{-1}$) | 34,98 | 7,34 | 7,63 | 19,95 |

- 1) Écrire l'équation-bilan de la réaction de titrage, calculer sa constante d'équilibre à $T = 298 K$ et conclure sur son utilisation en tant que réaction de titrage. Quelle autre caractéristique doit posséder une réaction pour être utilisée comme réaction de titrage?

- 2) On dresse l'évolution de $\sigma \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b} = f(V_a)$ au cours de l'ajout de la solution d'acide chlorhydrique.

Rappeler le lien entre la conductance G de la cellule du conductimètre (constante de cellule K) plongée dans la solution et sa conductivité σ . Préciser les unités utilisées.

Quel est l'intérêt du suivi de $\sigma \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b}$ plutôt que l'évolution de la conductivité σ ?

L'évolution obtenue est fournie ci-contre.

- 3) Définir l'expression « équivalence d'un titrage ».

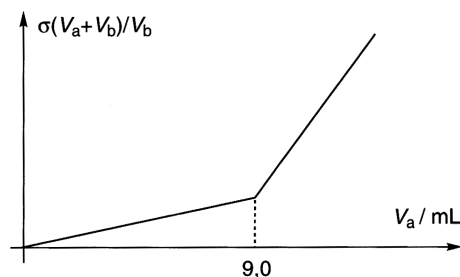
En déduire la concentration C_b d'ammoniac. Justifier *sans calcul* l'allure de cette courbe.

- 4) Calculer numériquement le coefficient directeur de la droite correspondant à la première partie de la courbe (volume d'acide chlorhydrique ajouté le plus faible).

- 5) On s'intéresse ici au suivi pH -métrique de ce titrage. Calculer numériquement le pH initial de la solution d'ammoniac. Calculer le pH de la solution à l'équivalence du titrage.

Rép : 3) $C_a \cdot V_{a,eq} = C_b \cdot V_b$; **4)** $\sigma \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b} = (\lambda_{NH_4^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) \cdot \frac{V_a}{V_b} \cdot V_a = p \cdot V_a$ avec $p = 15,0 \cdot 10^4 S.m^{-4}$;

- 5) $pH = 5,3$



Ex-SA1.21 pH du sang et effort musculaire [<CCP TSI 2005] [C15/138]

Le pH du sang est tamponné par le couple H_2CO_3/HCO_3^- .

Dans le sang d'une personne au repos, les concentrations en HCO_3^- et H_2CO_3 sont respectivement de $C_b = 0,0270 mol.L^{-1}$ et $C_a = 0,0014 mol.L^{-1}$.

- 1) Que signifie le terme « tamponné » ? D'où proviennent, à votre avis, les espèces carbonées présentes dans le sang ?
- 2) Calculer le pH du sang à l'état de repos.
- 3) Montrer que la concentration de l'espèce CO_3^{2-} est négligeable.
- 4) Au cours d'efforts physiques importants, il se forme de l'acide lactique, noté AH , dans les muscles. Cet acide passe dans le sang. Écrire la réaction qui peut avoir lieu entre les espèces contenues dans le sang et l'acide lactique. Calculer sa constante d'équilibre.
- 5) Après un effort musculaire violent, de l'acide lactique passe dans le sang à raison de $C'_a = 0,0030 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer à l'équilibre les concentrations en H_2CO_3 , HCO_3^- , AH et A^- (en supposant que les concentrations initiales en acide carbonique H_2CO_3 et en ions hydrogénocarbonate HCO_3^- sont fixées dans le sang). Déduire la valeur du pH sanguin dans ces conditions.
- 6) Ce pH est en fait régulé par les concentrations des espèces carbonées ; à votre avis comment ?

Données : (à $T = 298 \text{ K}$) : L'acide lactique est un monoacide faible de constante d'acidité $K_A = 1,38.10^{-4}$. H_2CO_3 (ou CO_2, H_2O , encore noté $CO_{2(aq)}$) est un diacide faible de constantes d'acidité $K_{A1} = 4,3.10^{-7}$ et $K_{A2} = 5,6.10^{-11}$. Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

Rép : 2) $pH = 7,7$; 3) $[CO_3^{2-} = 7,6.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; 4) $K = 321$; 5) $pH = 7,1$

Solution Ex-SA1.19

1) Le comportement de l'acide nitreux dans l'eau correspond à la réaction chimique : $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_2^- + H_3O^+$

de constante d'acidité : $K_a = \frac{[NO_2^-][H_3O^+]}{[HNO_2]} = 10^{-pK_a} = 10^{-3,3}$

2) D'après ce qui précède : $pH = \log[H_3O^+]$ s'écrit :

$$pH = pK_a + \log \frac{[NO_2^-]}{[HNO_2]}$$

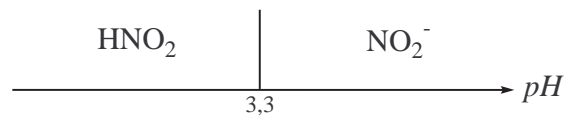
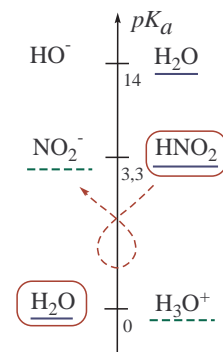
- on a donc : $pH = pK_a \Leftrightarrow [NO_2^-] = [HNO_2]$

- Lorsque $pH > pK_a \Leftrightarrow [NO_2^-] > [HNO_2]$:

l'ion nitrique **prédomine** ;

- Lorsque $pH < pK_a \Leftrightarrow [NO_2^-] < [HNO_2]$:

l'acide nitreux **prédomine**.



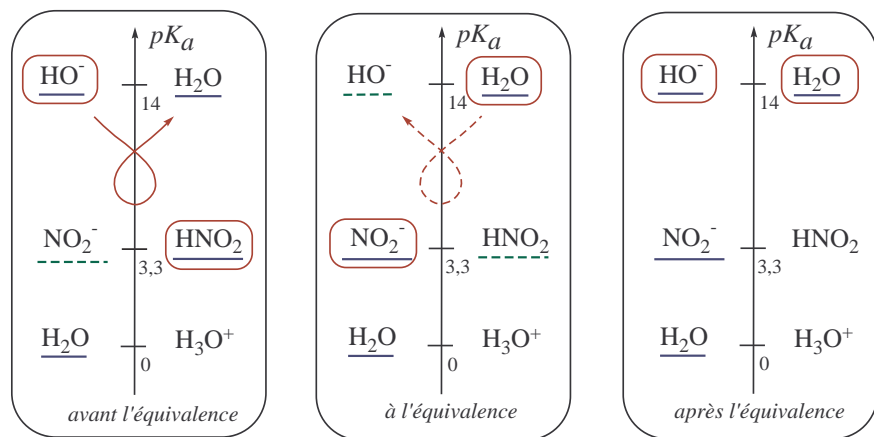
3) L'observation expérimentale rapportée correspond au dosage d'un acide faible initialement peu dissocié par une base forte quand le volume de la solution varie peu au cours du dosage (réactif titrant concentré : $C \gg C_0$) et qu'il est possible de négliger la dépendance des conductivités ioniques molaires avec la composition de la solution.

Notons V_0 le volume initial de la solution, de concentration C_0 en acide nitreux, v le volume (de concentration C) de soude versé, et v_{eq} le volume à l'équivalence.

Avant l'équivalence :

$$v < v_{eq} = \frac{C_0 \cdot V_0}{C} \ll V_0$$

et la réaction de dosage s'écrit :



| | | | | | | | |
|-------|---------------|---|-------------|----------------------|----------|---|---------|
| | HNO_2 | + | HO^- | \rightleftharpoons | NO_2^- | + | H_2O |
| t_i | C_0V_0 | | Cv | | 0 | | solvant |
| t_f | $C_0V_0 - Cv$ | | ≈ 0 | | Cv | | solvant |

Il s'agit bien d'un titrage, la réaction étant quasi-totale — puisque sa constante d'équilibre est :

$$K = \frac{[HNO_2][HO^-]}{[NO_2^-]} = \frac{[HNO_2]}{[NO_2^-][H_3O^+]}. [H_3O^+][HO^-] = \frac{K_e}{K_a} = 10^{pK_e - pK_a} = 10^{10,7} \gg 1$$

Le tableau d'avancement présenté regroupe les quantités de matière après ajout.

Attention : Il ne faut pas oublier les ions sodium Na^+ introduits en même quantité que les ions hydroxyde (quantité de matière $C.v$) qui participent à la conductivité de la solution.

La conductivité σ de la solution est liée à la concentration de chaque porteur de charge par la relation :

$$\sigma = \sum_{\text{ions}} \lambda_i \cdot C_i$$

où λ_i est la conductivité ionique molaire de l'ion i . Ces grandeurs dépendent de la composition de la solution mais il est raisonnable, en première approximation, de les considérer constantes au cours du dosage.

Avant l'équivalence, la conductivité s'exprime en fonction des concentrations selon :

$$\sigma = \lambda_{(NO_2^-)} \cdot \frac{C.v}{V_0 + v} + \lambda_{(Na^+)} \cdot \frac{C.v}{V_0 + v} \simeq \left(\lambda_{(NO_2^-)}^0 + \lambda_{(Na^+)}^0 \right) \cdot \frac{C.v}{V_0} \quad \text{car } V_t = V_0 + v \simeq V_0$$

Après équivalence, il n'y a plus de production d'ions nitrite ; il y a seulement apport d'ions Na^+ et HO^- qui augmentent de façon notable la conductivité de la solution.

Sur la quantité de soude $C.v$ introduite, $C_0.V_0$ a été consommée par la réaction de dosage.

Les concentrations des différents ions sont donc :

$$[NO_2^-] = \frac{C_0.V_0}{V_0 + v} \quad [Na^+] = \frac{C.v}{V_0 + v} \quad [HO^-] = \frac{C.v - C_0.V_0}{V_0 + v}$$

En assimilant le volume de la solution $V_0 + v$ à V_0 , et en remplaçant dans l'expression générale de la conductivité exprimée en fonction des conductivités ioniques molaires, nous obtenons :

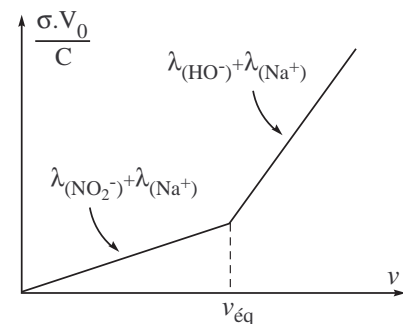
$$\begin{aligned} \sigma &= \lambda_{(NO_2^-)} \cdot [NO_2^-] + \lambda_{(Na^+)} \cdot [Na^+] + \lambda_{(HO^-)} \cdot [HO^-] \\ &\approx \left(\lambda_{(NO_2^-)}^0 - \lambda_{(HO^-)}^0 \right) \cdot \frac{C_0.V_0}{V_0} + \left(\lambda_{(HO^-)}^0 + \lambda_{(Na^+)}^0 \right) \cdot \frac{C.v}{V_0} \end{aligned}$$

Cette étude montre que la conductivité varie linéairement avec le volume de soude versé dans le cadre de validité des approximations proposées.

Le coefficient directeur *avant* l'équivalence est proportionnel à $\lambda_{(NO_2^-)}^0 + \lambda_{(Na^+)}^0 = 121,9 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$

Il est donc plus faible que celui *après* l'équivalence proportionnel à $\lambda_{(HO^-)}^0 + \lambda_{(Na^+)}^0 = 249,2 \text{ S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$.

Il est donc possible de déterminer graphiquement le volume à l'équivalence comme l'intersection des deux droites traduisant l'évolution de la conductivité avant et après l'équivalence.



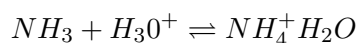
Rq : Notons que le texte indique la valeur des conductivités ioniques molaires à *dilution infinie* λ_i^0 . En toute rigueur λ_i désigne la conductivité ionique molaire de l'ion i (et dépend de la concentration C_i) : nous admettrons ici l'approximation $\lambda_i \approx \lambda_i^0$.

Ce qu'il faut retenir :

- Parmi les espèces présentes en solution en quantité non négligeable, l'acide le plus fort réagit avec la base la plus forte.
- Savoir exprimer la constante d'équilibre d'une réaction acido-basique en fonction des pK_a des couples mis en jeu.
- Le tracé d'un diagramme de prédominance d'espèces acido-basiques est un prérequis indispensable à la résolution de nombreux problèmes.
- Savoir également utiliser l'échelle verticale des pK_a , y faire apparaître les espèces initialement présentes en solution en quantité non négligeables (les souligner), les espèces qui vont réagir selon la **RP** (les entourer), les espèces qui vont apparaître en tant que produit de la **RP**
- Noter l'utilisation du suivi conductimétrique d'un titrage : il permet de déterminer la position d'une équivalence (cf. exercice suivant).

Solution Ex-SA1.20

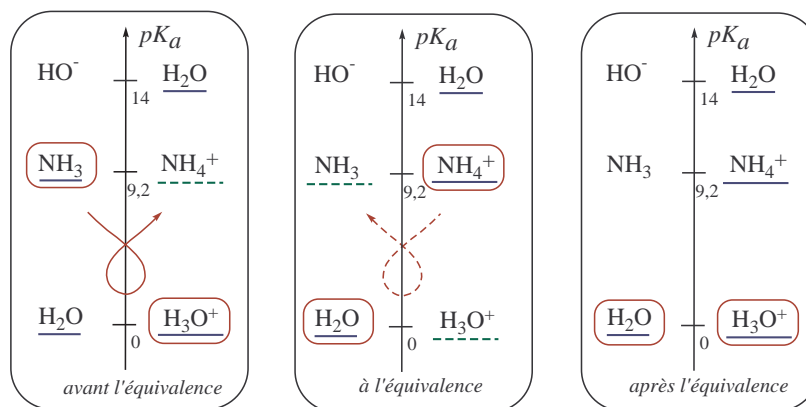
1) La réaction de titrage s'écrit :



De constante d'équilibre :

$$K = \frac{[NH_3] \cdot h}{[NH_4^+]} = \frac{1}{K_a}$$

Soit : $K = 10^{9,2} \gg 1$



La réaction est *a priori* une réaction thermodynamiquement favorisée (ce qui est indispensable pour un titrage).

Elle doit être, en outre, rapide.

2) • La conductance G est liée à la conductivité σ par une relation de proportionnalité $G = \frac{\sigma}{K}$, avec K la constante de cellule. Dans le cas d'un tube de courant de section constante, la constante de cellule s'exprime par la relation $K = \frac{l}{s}$, dans laquelle s désigne la surface des plaques de platine et l la distance séparant les plaques de platine de la cellule.

Rq1 : Notons que cette dernière relation s'applique mal aux cellules conductimétriques utilisées au laboratoire (il y a trop d'effets de bord).

Rq2 : La conductance s'exprime en siemens (symbole S), la conductivité en siemens par mètre ($S \cdot m^{-1}$).

• Étudier l'évolution $\sigma \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b} = f(V_a)$ plutôt que $\sigma = f(V_a)$ permet de s'affranchir de la dilution du contenu du bécher au cours de l'ajout d'acide chlorhydrique. On parle quelquefois de « conductivité corrigée du facteur de dilution » ou plus simplement de « **conductivité corrigée** ». L'allure de $\sigma \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b} = f(V_a)$ est affine par morceaux (ce qui ne serait pas le cas du graphe $\sigma = f(V_a)$).

3) Avant l'équivalence :

| | | | | | | | |
|-------|---------------------------------|---|-----------------|---------------|-----------------|---|---------|
| | NH_3 | + | H_3O^+ | \rightarrow | NH_4^+ | + | H_2O |
| t_i | $C_b \cdot V_b$ | | $C_a \cdot V_a$ | | 0 | | solvant |
| t | $C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a$ | | ≈ 0 | | $C_a \cdot V_a$ | | solvant |

À l'équivalence :

| | | | | | | | |
|-------|--|---|------------------------------|---------------|--|---|---------|
| | NH_3 | + | H_3O^+ | \rightarrow | NH_4^+ | + | H_2O |
| t_i | $C_b \cdot V_b = C_a \cdot V_{a, \text{éq}}$ | | $C_a \cdot V_{a, \text{éq}}$ | | 0 | | solvant |
| t_f | ≈ 0 | | ≈ 0 | | $C_b \cdot V_b = C_a \cdot V_{a, \text{éq}}$ | | solvant |

Donc : $C_b = \frac{C_a \cdot V_{a, \text{éq}}}{V_b} = 0,09 \text{ mol.L}^{-1}$

Avant l'équivalence, l'ajout d'acide chlorhydrique se traduit dans le bécher par l'apparition des ions NH_4^+ et Cl^- . Il y a augmentation de la conductivité corrigée, le coefficient directeur de la droite correspondante est proportionnel à $(\lambda_{(NH_4^+)}^0 + \lambda_{(Cl^-)}^0)$

Après l'équivalence, l'acide chlorhydrique est ajouté en excès : il apparaît dans le bécher les ions H_3O^+ et Cl^- . Il y a augmentation de la conductivité corrigée, le coefficient directeur de la droite correspondante est proportionnel à $(\lambda_{(H_3O^+)}^0 + \lambda_{(Cl^-)}^0)$, ce qui explique une plus forte augmentation — puisque $\lambda_{(H_3O^+)}^0 > \lambda_{(Cl^-)}^0$.

4) Exprimons la conductivité de la solution avant l'équivalence :

$$\sigma = \lambda_{(NH_4^+)}^0 \cdot [NH_4^+] + \lambda_{(Cl^-)}^0 \cdot [Cl^-] = \lambda_{(NH_4^+)}^0 \cdot \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b} + \lambda_{(Cl^-)}^0 \cdot \frac{C_a \cdot V_a}{V_a + V_b}$$

Soit : $\sigma \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b} = (\lambda_{(NH_4^+)}^0 + \lambda_{(Cl^-)}^0) \cdot \frac{C_a}{V_b} \cdot V_a = A \cdot V_a$

Le coefficient directeur A de la droite $\sigma \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b} = f(V_a) = A \cdot V_a$ vaut :

$$A = (\lambda_{(NH_4^+)}^0 + \lambda_{(Cl^-)}^0) \cdot \frac{C_a}{V_b} = (7,34 + 7,63) \cdot 10^{-3} \times \frac{0,10 \cdot 10^3}{10 \cdot 10^{-6}}$$

soit $A \approx 15 \cdot 10^4 \text{ S.m}^{-4}$

Attention : ne pas se tromper dans les unités : λ_i^0 en $S.m^2.mol^{-1}$; C_a en $mol.m^{-3}$ et V_b en m^3 .

5) • Initialement, la solution contenue dans le bécher est une solution de base faible, la réaction prépondérante (équilibre de contrôle) s'écrit : $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$

de constante d'équilibre $K = K_B = \frac{[NH_4^+] \cdot \omega}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+] \cdot h \cdot \omega}{[NH_3] \cdot h} = \frac{K_e}{K_A}$

Soit : $K = 10^{pK_a - pK_e} = 10^{-4,8} \ll 1$

Si on néglige le produit ionique de l'eau devant cette RP elle-même très peu avancée :

| | | | | | | | |
|-------|------------------------------------|---|---------|---------------|------------|---|------------|
| | NH_3 | + | H_2O | \rightarrow | NH_4^+ | + | HO^- |
| t_i | $n_i = n_b = C_b \cdot V_b$ | | solvant | | 0 | | 0 |
| t_f | $n_f = n_b - \epsilon \approx n_b$ | | solvant | | ϵ | | ϵ |

On a donc : $K = \frac{[NH_4^+] \cdot \omega}{[NH_3]} \approx \frac{\omega^2}{C_b} \Leftrightarrow \omega = \sqrt{K \cdot C_b}$

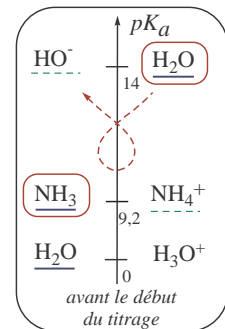
$\Leftrightarrow pOH = \frac{1}{2}(pK - \log C_b) = 2,9 \Rightarrow$ Soit : $pH = pK_e - pOH = 11,1$

Rq : On vérifie l'hypothèse du produit ionique de l'eau négligeable puisque $pH > pK_a + 1 = 10,2$.

• Lorsque $V_a = V_{a, \text{éq}} = 9,0 \text{ mL}$, la solution contient après prise en compte de la réaction totale (réaction prépondérante quantitative) l'acide faible NH_4^+ dont la concentration vaut alors :

$$C'_a = \frac{C_b \cdot V_b}{V_a + V_b} = \frac{0,09 \times 10}{19} = 4,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

La solution contenue dans le bécher est une solution d'acide faible, la réaction prépondérante (équilibre de contrôle) s'écrit (cf. l'échelle de pK_a à l'équivalence établie en 1) :



| | | | | | | | |
|-------|------------------------------------|---|---------|---------------|------------|---|------------|
| | NH_4^+ | + | H_2O | \rightarrow | NH_3 | + | H_3O^+ |
| t_i | $n_i = n_b = C_b \cdot V_b$ | | solvant | | 0 | | 0 |
| t_f | $n_f = n_b - \epsilon \approx n_b$ | | solvant | | ϵ | | ϵ |

Comme la constante de réaction $K = K_A = 10^{-pK_a} = 10^{-9,2} < 10^{-4} \ll 1$, on suppose un acide peu dissocié : $K = K_A = \frac{[NH_3] \cdot h}{[NH_4^+]} \simeq \frac{h^2}{C'_a} \Leftrightarrow h = \sqrt{K_A \cdot C'_a} \Leftrightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C'_a) = 5,3$

Rq : L'hypothèse de faible dissociation est vérifiée car $pH < pK_a - 1 = 8,2$.

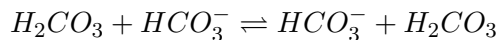
Ce qu'il faut retenir :

- Retenir le calcul de pH simples en certains points particuliers d'un titrage.
- Retenez aussi le suivi conductimétrique du titrage et le tracé de la conductivité corrigée, utile pour s'affranchir de la dilution de la solution titrée et qui permet l'obtention d'une évolution affine par morceaux (cf. exercice précédent).

Solution Ex-SA1.21

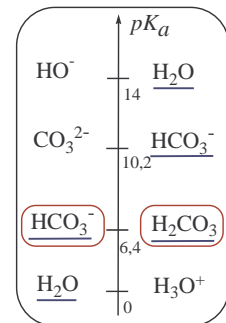
1) Le terme « tamponné » signifie que le pH varie peu par ajout modéré d'acide, de base ou par dilution. Les espèces carbonées présentes dans le sang proviennent de la dissolution en solution aqueuse du dioxyde de carbone (H_2CO_3 [ou encore : CO_2, H_2O] est la forme majoritaire sous laquelle on trouve le dioxyde de carbone en solution).

2) Le milieu contient un mélange d'ions HCO_3^- , et d'acide H_2CO_3 .
La réaction prépondérante s'écrit :



et ne modifie pas les concentrations des espèces en présence : les concentrations à l'équilibre sont a priori égales aux concentrations initiales.

Il vient : $pH = pK_{A1} + \log\left(\frac{C_b}{C_a}\right) = 7,7$



Nous vérifions le rôle négligeable de l'action sur l'eau des espèces H_2CO_3 et HCO_3^- .

3) Utilisons la constante d'équilibre K_{A2} : $K_{A2} = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot h}{[HCO_3^-]}$

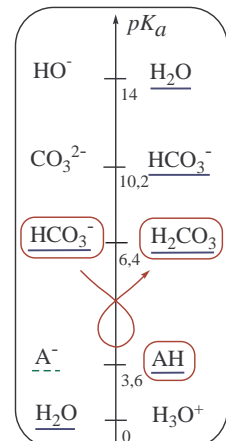
et donc ; $[CO_3^{2-}] = \frac{K_{A2} \cdot [HCO_3^-]}{h} = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ — qui est bien négligeable face aux concentrations des autres espèces carbonées.

4) La réaction favorable qui peut avoir lieu entre les espèces présentes dans le sang et l'acide lactique s'écrit :



et la constante d'équilibre vaut : $K_{(1)} = \frac{[H_2CO_3] \cdot [A^-]}{[HCO_3^-] \cdot [AH]} = \frac{K_A}{K_{A1}} = 321 \gg 1$

5) • La réaction prépondérante (RP) retenue engage l'acide le plus fort et la base la plus forte en présence. La première réaction (réaction prépondérante quantitative) a été évoquée à la question précédente. Réalisons un tableau d'avancement pour tenir compte de la réalisation de cette réaction (qu'on suppose totale) :



| | | | | | | | |
|--------------------|----------|---|-----------|---------------|--------|---|-----------|
| | AH | + | HCO_3^- | \rightarrow | A^- | + | H_2CO_3 |
| $t_i / mol.L^{-1}$ | 0,0030 | | 0,0270 | | 0 | | 0,0014 |
| $t_f / mol.L^{-1}$ | ~ 0 | | 0,0240 | | 0,0030 | | 0,0044 |

Après prise en compte de cette réaction, la solution contient H_2CO_3 , HCO_3^- et A^- aux concentrations $[H_2CO_3] = 0,0044 mol.L^{-1}$, $[HCO_3^-] = 0,0240 mol.L^{-1}$ et $[A^-] = 0,0030 mol.L^{-1}$.

Comme on a supposé la RP totale, on doit écrire une nouvelle RP en tenant compte des nouvelles espèces en solution que (1) a introduites.

- La réaction prépondérante suivante est un équilibre de contrôle :



qui ne modifie pas les concentrations des espèces ($K_{(1')} = 1$).

La solution contient donc en fin d'évolution :

$$\boxed{[H_2CO_3] = 0,0044 mol.L^{-1}} ; \boxed{[HCO_3^-] = 0,0240 mol.L^{-1}} ; \boxed{[A^-] = 0,0030 mol.L^{-1}}$$

Il est possible de calculer la concentration de l'espèce minoritaire AH en utilisant la constante d'équilibre $K_{(1)}$.

On obtient :

$$\boxed{[AH] = \frac{[H_2CO_3][A^-]}{[HCO_3^-]K_{(1)}} = 1,7 \cdot 10^{-6} mol.L^{-1}}$$

Ce résultat valide le choix de ce dernier équilibre de contrôle en vérifiant que la réaction prépondérante secondaire :



est effectivement négligeable.

Nous calculons alors le pH par :

$$\boxed{pH = pK_{A1} + \log \left(\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \right) = 7,1} \quad (pK_{A1} = \log K_{A1} \simeq 6,4)$$

6) La concentration en H_2CO_3 est régulée par le rythme des inspirations/expirations (ventilation plus ou moins importante des poumons). Ici, pour voir remonter le pH vers sa valeur initiale ($\sim 7,4$), il faut une diminution de H_2CO_3 et donc de fortes expirations de gaz permettant une importante évacuation de dioxyde de carbone.

Retenir : \rightarrow L'application de la méthode de la réaction prépondérante permet d'obtenir facilement et sans lourds calculs l'état d'équilibre d'un système acido-basique donné.

\rightarrow Certaines situations (un mélange acide/base conjuguée au début de l'exercice) pour lesquelles vous devez savoir calculer le pH .