

**Solution Ex-SA2.14**

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

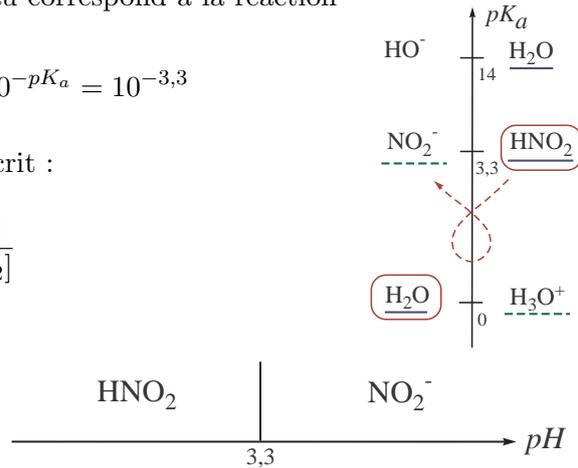
2) D'après ce qui précède :  $pH = \log[H_3O^+]$  s'écrit :

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

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

- Lorsque  $pH > pK_a \Leftrightarrow [NO_2^-] > [HNO_2]$  : l'ion nitrique est majoritaire ;

- Lorsque  $pH < pK_a \Leftrightarrow [NO_2^-] < [HNO_2]$  : l'acide nitreux est majoritaire.



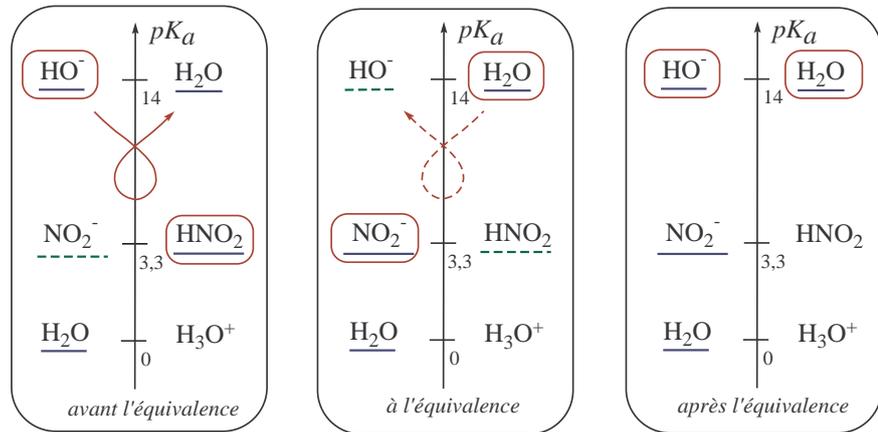
3) L'observation expérimentale rapportée correspond au dosage d'un acide faible initialement peu dissocié par une base forte quand le volume de la solution varie peu au cours du dosage (réactif titrant concentré :  $C \gg C_0$ ) et qu'il est possible de négliger la dépendance des conductivités ioniques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

Avant l'équivalence :

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

et la réaction de dosage s'écrit :



	$HNO_2$	+	$HO^-$	$\rightleftharpoons$	$NO_2^-$	+	$H_2O$
$t_i$	$C_0 V_0$		$C v$		0		solvant
$t_f$	$C_0 V_0 - C v$		$\approx 0$		$C v$		solvant

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

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

Le tableau d'avancement présenté regroupe les quantités de matière après ajout. Il ne faut pas oublier les ions sodium  $Na^+$  introduits en même quantité que les ions hydroxyde (quantité de matière  $C \cdot v$ ) qui participent à la conductivité de la solution. La conductivité  $\sigma$  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  $\lambda_i$  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 :

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

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 :

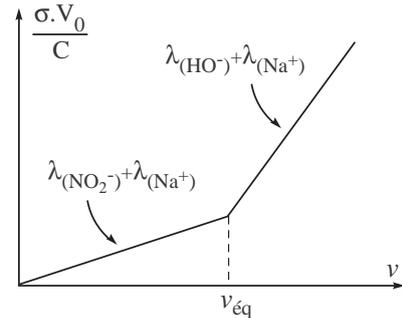
$$\begin{aligned} \sigma &= \lambda_{(NO_2^-)} \cdot [NO_2^-] + \lambda_{(Na^+)} \cdot [Na^+] + \lambda_{(HO^-)} \cdot [HO^-] \\ &\approx \left( \lambda_{(NO_2^-)}^0 - \lambda_{(HO^-)}^0 \right) \cdot \frac{C_0.V_0}{V_0} + \left( \lambda_{(HO^-)}^0 + \lambda_{(Na^+)}^0 \right) \cdot \frac{C.v}{V_0} \end{aligned}$$

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*  $\lambda_i^0$ . En toute rigueur  $\lambda_i$  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.

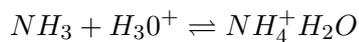
→ Savoir exprimer la constante d'équilibre d'une réaction acido-basique en fonction des  $pK_a$  des couples mis en jeu. → Le tracé d'un diagramme de prédominance d'espèces acido-basiques est un prérequis indispensable à la résolution de nombreux problèmes.

→ 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-SA2.15

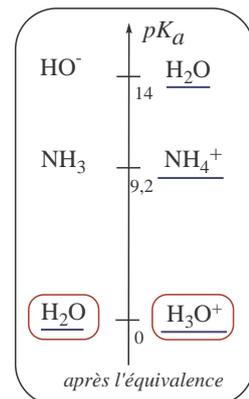
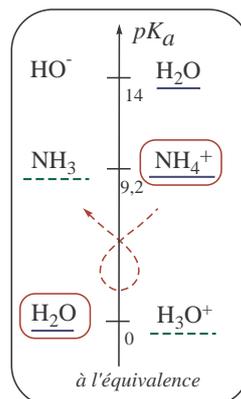
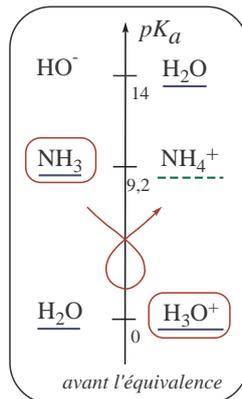
**1)** La réaction de titrage s'écrit :



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  $\sigma$  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 ( $S.m^{-1}$ ).

• 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
$t$	$C_b \cdot V_b - C_a \cdot V_a$		$\approx 0$		$C_a \cdot V_a$		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
$t_f$	$\approx 0$		$\approx 0$		$C_b \cdot V_b = C_a \cdot V_{a, \text{éq}}$		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 :

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

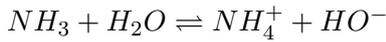
Soit :  $\sigma \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b} = (\lambda_{(NH_4^+)}^0 + \lambda_{(Cl^-)}^0) \cdot \frac{C_a}{V_b} \cdot V_a = A \cdot V_a$

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

$$A = (\lambda_{(NH_4^+)}^0 + \lambda_{(Cl^-)}^0) \cdot \frac{C_a}{V_b} = (7,34 + 7,63) \cdot 10^{-3} \times \frac{0,10 \cdot 10^3}{10 \cdot 10^{-6}} \text{ soit } \boxed{A \approx 15 \cdot 10^4 \text{ S.m}^{-4}}$$

**Attention :** ne pas se tromper dans les unités :  $\lambda_i^0$  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 :



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

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 :

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

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

$\Leftrightarrow pOH = \frac{1}{2}(pK - \log C_b) = 2,9 \Rightarrow$  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  $V_a = V_{a,eq} = 9,0 \text{ mL}$ , la solution contient après prise en compte de la réaction totale (réaction prépondérante quantitative) l'acide faible  $NH_4^+$  dont la concentration vaut alors :  $C'_a = \frac{C_b.V_b}{V_a + V_b} = \frac{0,09 \times 10}{19} = 4,7.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

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)) :

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

Comme la constante de réaction  $K = K_A = 10^{-pK_a} = 10^{-9,2} < 10^{-4} \ll 1$ , on suppose un acide peu dissocié ; donc :

$K = K_A = \frac{[NH_3].h}{[NH_4^+]} \simeq \frac{h^2}{C'_a} \Leftrightarrow h = \sqrt{K_A.C'_a} \Leftrightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C'_a) = 5,3$

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

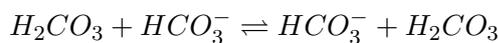
**Ce qu'il faut retenir :**

- 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-SA2.16**

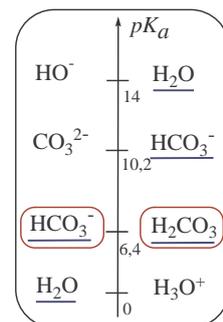
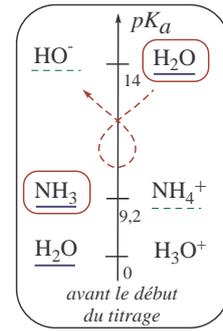
1) Le terme « tamponné » signifie que le  $pH$  varie peu par ajout modéré d'acide, de base ou par dilution. Les espèces carbonées présentes dans le sang proviennent de la dissolution en solution aqueuse du dioxyde de carbone ( $H_2CO_3$  [ou encore :  $CO_2, H_2O$ ] est la forme majoritaire sous laquelle 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 :  $pH = pK_{A1} + \log\left(\frac{C_b}{C_a}\right) = 7,7$

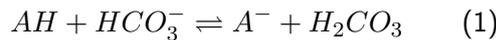


Nous vérifions le rôle négligeable de l'action sur l'eau des espèces  $H_2CO_3$  et  $HCO_3^-$ .

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

et donc ;  $[CO_3^{2-}] = \frac{K_{A2} \cdot [HCO_3^-]}{h} = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  — 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) :

	$AH$	+	$HCO_3^-$	$\rightarrow$	$A^-$	+	$H_2CO_3$
$t_i / \text{mol.L}^{-1}$	0,0030		0,0270		0		0,0014
$t_f / \text{mol.L}^{-1}$	$\sim 0$		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  $[H_2CO_3] = 0,0044 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[HCO_3^-] = 0,0240 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[A^-] = 0,0030 \text{ mol.L}^{-1}$ . 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 :

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

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

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

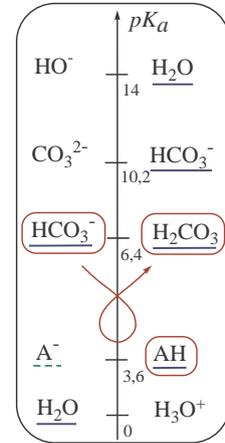
Ce résultat valide le choix de ce dernier équilibre de contrôle en vérifiant que la réaction prépondérante secondaire :



est effectivement négligeable.

Nous calculons alors le  $pH$  par :  $pH = pK_{A1} + \log\left(\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}\right) = 7,1$  ( $pK_{A1} = \log K_{A1} \simeq 6,4$ )

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 :** → 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.

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