

Réactions acide base calculs de pH

101

On considère un acide faible HA de pK_A donné.
On s'intéresse au coefficient de dissociation α de cet acide mis en solution aqueuse à la concentration initiale c_0 .

① Donner la relation existant entre α , K_A et c_0 dans le cas général.
② Discuter de la limite de α quand $c_0 \rightarrow 0$ (dilution infinie), suivant la valeur de K_A .
Que peut-on dire à propos de la fameuse loi d'Ostwald qui dit qu'un acide faible se comporte comme un acide fort quand il est infiniment dilué ?

Solution

① Les réactions se produisant en solution aqueuse dans le cas d'un acide faible HA mis en solution sont :



Le bilan de ces deux réactions s'écrit :

$$[A^-] + [HO^-] = [H_3O^+]$$

La conservation de A donne d'autre part :

$$[HA] + [A^-] = c_0$$

Le coefficient de dissociation α de l'acide HA est défini par :

$$\alpha = \frac{[A^-]}{c_0}$$

De ces trois relations, sachant par ailleurs que

$$[HO^-][H_3O^+] = K_e \quad \text{et} \quad \text{que} \quad \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} = K_A$$

on tire

$$c_0 \alpha + \frac{K_e}{K_A} \frac{\alpha}{1-\alpha} = K_A \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

② Quand c_0 tend vers zéro α tend vers une valeur limite

α_{lim} telle que :

$$\frac{K_e}{K_A} \frac{\alpha_{lim}}{1-\alpha_{lim}} = K_A \frac{1-\alpha_{lim}}{\alpha_{lim}} \quad \text{d'où}$$

$$\alpha_{lim} = \frac{K_A}{\sqrt{K_e + K_A^2}}$$

en effet, chaque H_3O^+ formé correspond à la formation d'un A^- ou d'un HO^- .

α est le pourcentage d'acide faible dissocié.

On constate tout d'abord que α_{lim} n'est nullement égal à 1. La loi d'Ostwald n'est qu'une approximation.

Elle n'est réellement utilisable que si $K_A \gg \sqrt{K_e}$; on peut prendre par exemple $pK_A < 6$ comme condition d'application de la loi d'Ostwald.

Calculons quelques α_{lim} :

K_A	10^{-5}	10^{-7}	10^{-9}
α_{lim}	≈ 1	0,71	$= 10^{-2}$

Un acide faible infiniment dilué ne se comporte comme un acide fort que s'il n'est pas trop faible...

Prendre la limite $pK_A < 6$ revient à négliger 1 devant 100 ce qui est une approximation valable (même pour les plus exigeants...)

102

On met en solution dans un litre d'eau 10^{-4} mole d'hydroxylamine NH_2OH et $2 \cdot 10^{-4}$ mole de Chlorure d'ammonium NH_4Cl . On ajoute alors $2 \cdot 10^{-4}$ mole de Soude. Calculer le pH de la solution obtenue.

On donne : NH_3OH^+/NH_2OH : $pK_{A_1} = 6,0$; NH_4^+/NH_3 : $pK_{A_2} = 9,2$.

Solution

Les ions HO^- de la soude réagissent quasi-quantitativement sur les ions ammonium selon



Il n'y a plus, ensuite, de réaction modifiant considérablement les concentrations.

On a donc en solution 0,1 mole de NH_2OH et 0,2 mole de NH_3 . Il s'agit d'un mélange de deux bases faibles.

La réaction de la base la plus forte présente dans la solution en quantité notable sur l'acide le plus fort présent dans la solution en quantité notable est la réaction prépondérante :



Elle est la seule à modifier les concentrations de façon notable. On a donc :

$$[HO^-] \approx [NH_4^+]$$

Comme, par ailleurs, la réaction prépondérante est peu avancée vers la droite on a :

$$[NH_3] \approx 0,2 \text{ M}$$

En remplaçant dans la constante d'acidité du couple acide base NH_4^+/NH_3 , il vient :



Les autres réactions dont on néglige les effets sont :

$$NH_2OH + H_2O \rightleftharpoons NH_3OH^+ + HO^-$$

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$$

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_3]} = \frac{K_e}{K_{A_2}} \quad \text{soit} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{A_2} + \frac{1}{2} \log c_0$$

$$\text{soit} \quad \boxed{\text{pH} = 11,25}$$

Les approximations sont vérifiées. Le calcul des autres concentrations donne en effet :

$$[\text{NH}_4^+] = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \text{et} \quad [\text{NH}_3\text{OH}^+] = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

l'hydroxylamine a très faiblement réagi sur l'eau.

103

On dispose d'une solution aqueuse de formiate de sodium 0,1 M. Son pH est égal à 8,35. Combien de mole d'HCl gazeux faut-il dissoudre par litre de solution pour que le pH devienne égal à 3,40 ?

Solution

La valeur du pH donnée dans l'énoncé permet de calculer le $\text{p}K_A$ du couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$. En effet, dans une solution de HCOO^- 0,1 M la réaction prépondérante est :

$$\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \text{HO}^-$$

En supposant que HCOO^- est une base suffisamment faible pour que sa concentration à l'équilibre soit égale à sa concentration au départ, on a :

$$\frac{K_e}{K_A} = \frac{[\text{HO}^-]^2}{0,1} \quad \text{d'où} \quad K_A = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{soit} \quad \boxed{\text{p}K_A = 3,70}$$

Dans une solution à $\text{pH} = 3,40$, on est dans une solution tampon où le pH est proche de $\text{p}K_A$ et où la concentration de HCOOH et celle de HCOO^- sont voisines et non infiniment petites.

L'addition de HCl revient à faire réagir l'acide chlorhydrique sur l'ion formiate selon la réaction quasi-quantitative :



Si on appelle x le nombre de mole d'HCl dissous par litre de solution on a :

$$[\text{HCOOH}] = x \quad \text{et} \quad [\text{HCOO}^-] = 0,1 - x$$

$$\text{d'où} \quad \text{pH} = 3,70 + \log \frac{0,1-x}{x} \quad \text{soit à} \quad \text{pH} = 3,40$$

$$\boxed{x = \frac{2}{30} = 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ mole}}$$

(c'est la réaction de la base la moins faible sur l'eau)

(cette supposition est évidemment valable vu la valeur du pH)

104

On met, dans un litre d'eau, 10^{-2} mole de soude, $2 \cdot 10^{-2}$ mole d'oxalate de sodium, $3 \cdot 10^{-2}$ mole d'hydrogène-oxalate de sodium et $4 \cdot 10^{-2}$ mole d'acide oxalique.

Calculer le pH de la solution.

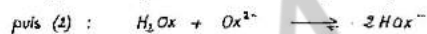
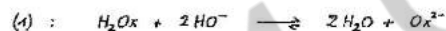
On donne les constantes d'acidité de l'acide oxalique : $K_{A_1} = 10^{-2}$, $K_{A_2} = 10^{-5}$.

On notera l'acide oxalique H_2Ox pour simplifier l'écriture.

(La formule de l'acide oxalique est HO-CO-CO-OH)

Solution

Il se produit, dans la solution, les réactions quasi-quantitatives et successives suivantes :



La réaction (1) conduit à $[\text{H}_2\text{Ox}] = 0,035 \text{ M}$
 $[\text{HOx}^-] = 0,03 \text{ M}$ inchangé
 $[\text{Ox}^{2-}] = 0,025 \text{ M}$.

La réaction (2) conduit à $[\text{H}_2\text{Ox}] = 0,01 \text{ M}$
 $[\text{HOx}^-] = 0,08 \text{ M}$

Il ne se produit alors plus de réaction modifiant considérablement les concentrations.

Il s'agit de calculer le pH d'une solution tampon

$$\text{On a :} \quad \text{pH} = 2 + \log \frac{0,08}{0,01} \quad \text{soit} \quad \boxed{\text{pH} = 2,9}$$

On aurait pu aussi dire que la réaction quasi-quantitative globale est :

$$\text{H}_2\text{Ox} + \text{Ox}^{2-} + \text{Ox}^{2-} \longrightarrow 2\text{HOx}^-$$

ce qui donnerait le même bilan mais le raisonnement est moins clair.

On pourrait dire que la réaction prépondérante est :

$$\text{H}_2\text{Ox} + \text{HOx}^- \rightleftharpoons \text{HOx}^- + \text{H}_2\text{Ox}$$

ce qui implique que les concentrations à l'équilibre sont bien 0,08 M et 0,01 M. (Elles sont inchangées).

105

Calculer, avec une précision de 0,01 unité de pH, le pH des solutions suivantes :

① HF 1 M . ② HF 10^{-2} M . ③ HF 10^{-4} M . ④ Commenter

On donne : $\text{HF}/\text{F}^- \quad \text{p}K_A = 3,20$.

Solution

En ne tenant pas compte de la réaction d'autoprotolyse de l'eau, dans les trois cas proposés, la réaction prépondérante de l'acide le plus fort sur la base la plus forte est :



① Dans le premier cas, l'acide HF est en concentration initiale élevée, la réaction prépondérante est peu avancée vers la droite on peut donc écrire, à l'équilibre : $[\text{HF}] \approx 1 \text{ M}$.

Le bilan de la réaction prépondérante étant d'autre part :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{F}^-]$$

il vient :

Cette approximation est justifiée car dans aucun des trois cas proposés, l'acide HF n'est trop dilué.

$$K_A = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} = [H_3O^+]^2 \quad \text{d'où : } \boxed{pH = 1,6}$$

② Dans ce cas, l'acide HF étant plus dilué, le bilan en F(-) s'écrit $[HF] = 10^{-2} - [F^-]$

Comme le bilan de la R.P. est toujours $[H_3O^+] = [F^-]$ il vient :

$$K_A = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} = \frac{[H_3O^+]^2}{10^{-2} - [F^-]} = \frac{[H_3O^+]^2}{10^{-2} - [H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+]^2 + K_A [H_3O^+] - K_A C_0 = 0 \quad \text{avec : } \begin{cases} K_A = 10^{-3,2} \\ C_0 = 10^{-2} \text{ M} \end{cases}$$

$$\text{On obtient } [H_3O^+] = 2,22 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{soit : } \boxed{pH = 2,65}$$

③ Le même calcul qu'au second cas avec $C_0 = 10^{-4} \text{ M}$ donne

$$[H_3O^+] = 8,78 \cdot 10^{-5} \text{ M. soit } \boxed{pH = 4,06}$$

L'acide HF se comporte comme un acide quasi fort.

④ On peut faire principalement deux remarques :

Remarque 1 : Pour l'acide HF la loi d'Ostwald est tout à fait utilisable (Voir exercice n° 101)

Remarque 2 : Si la précision des mesure de pH était moins bonne que 0,01, par exemple 0,05, la formule $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_0)$ dite du pH d'un acide faible, "marcherait" aussi pour $C_0 = 10^{-2} \text{ M}$.

On obtient, dans ce cas, $[H_3O^+] = [F^-] = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M} \ll 1$
La formule $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_0)$ "marche".

On notera ici et dans la suite R.P. : réaction prépondérante.

La formule $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_0)$ donnerait $pH = 2,60$.

La formule $pH = \frac{1}{2}(pK_A - \log C_0)$ donnerait $pH = 3,6$ soit $[H_3O^+] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M} > C_0$
Impossible.

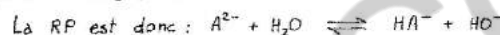
$$K_{A1} K_{A2} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]} \cdot \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]} = [H_3O^+]^2$$

ce qui donne :

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2}) = 4} \quad \text{soit}$$

$$\boxed{pK_{A1} + pK_{A2} = 8}$$

La solution de Na_2A 0,05 M est une solution de la base faible A^{2-} dans l'eau.



Son bilan s'écrit $[HA^-] = [OH^-]$

Sachant d'autre part que, si on suppose que la R.P. est peu avancée vers la droite, on a $[A^{2-}] \approx 0,05 \text{ M} = C_0$, il vient :

$$K_{A2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]} = \frac{[H_3O^+]^2 C_0}{K_e} \quad \text{soit :}$$

$$\boxed{pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{A2} + \frac{1}{2} \log C_0 = 9,1} \quad \text{d'où}$$

$$\boxed{pK_{A2} = 5,5}$$

La solution aqueuse de H_2A 0,1 M est une solution de l'acide H_2A . La R.P. est donc



Son bilan donne : $[HA^-] = [H_3O^+]$

Si on pose $[H_2A] = C_0 - [HA^-] = 10^{-1} - [H_3O^+]$

$$\text{il vient : } K_{A1} = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{[H_2A]} = \frac{[H_3O^+]^2}{10^{-1} - [H_3O^+]}$$

Le système $\begin{cases} pK_{A1} + pK_{A2} = 8 \\ pK_{A2} = 5,5 \end{cases}$, donnant $pK_{A1} = 2,5$

On obtient : $[H_3O^+] = 4,63 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ soit

$$\boxed{pH = 1,73}$$

On peut facilement vérifier les approximations en calculant les autres concentrations des espèces présentes :

Solution de $NaHA$ 0,05 M on obtient :

$$[H_3O^+] = 10^{-4} \text{ M} ; [HA^-] = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ M} ; [A^{2-}] = [H_2A] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Résultats en accord avec les hypothèses.

Solution de Na_2A 0,05 M on obtient :

$$[H_3O^+] = 7,94 \cdot 10^{-10} \text{ M} ; [HA^-] = [OH^-] = 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[H_2A] = 3,16 \cdot 10^{-12} \text{ M} ; [A^{2-}] = 5 \cdot 10^{-2} \cdot [HA^-] - [H_2A] \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Résultats en accord avec les hypothèses.

Solution de H_2A 0,1 M Approximations vérifiées dans le calcul.

C'est la formule du pH d'un ampholyte

C'est la formule du pH d'une base faible.



La formule $pH = \frac{1}{2}(pK_{A1} - \log C_0)$ donnerait $pH = 1,75$.

Le calcul de ces concentrations conduit à résoudre l'équation $\frac{(0,05 - 2[A^{2-}])^2}{[A^{2-}]^2} = \frac{K_{A1}}{K_{A2}}$

106 On considère un diacide faible H_2A à l'aide duquel on fabrique les solutions suivantes dont on mesure le pH :

$$NaHA \text{ 0,05 M : } pH = 4 \quad \text{et} \quad Na_2A \text{ 0,05 M : } pH = 9,1$$

Calculer le pH d'une solution 0,1 M en H_2A .

On supposera que les pH sont mesurés à 0,03 unités près.

Solution

La solution de $NaHA$ 0,05 M est une solution de l'ampholyte HA^- . La R.P. entre l'acide le plus fort et la base la plus forte du milieu est :

Son bilan relativement aux espèces H_2A et A^{2-} est

$$[H_2A] = [A^{2-}]$$

Ceci conduit, en appelant K_{A1} et K_{A2} les constantes d'acidité du diacide H_2A , à :

107

On met dans 100 ml d'eau, 10^{-2} mole de sulfite de sodium et 10^{-2} mole de benzoate de sodium. On donne : $H_2SO_3/H_2SO_3^-$: $pK_{A_1} = 2$; HSO_3^-/SO_3^{2-} : $pK_{A_2} = 7,2$; $\varphi COOH/\varphi COO^-$: $pK_A = 4,2$

- Calculer le pH de la solution obtenue.
- On ajoute, à la solution précédente, 10^{-2} mole d'acide chlorhydrique, sans modification de volume. Calculer le nouveau pH.
- Même question avec $2 \cdot 10^{-2}$ mole d'HCl au lieu de 10^{-2} mole.

Solution

① Il s'agit d'un mélange de deux bases faibles dans l'eau. La plus forte étant SO_3^{2-} , la R.P. est donc :



On a donc $[HSO_3^-] = [HO^-]$ avec $[SO_3^{2-}] \approx c_0 = 10^{-2} M$
d'où $pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{A_2} + \frac{1}{2} \log c_0$ soit :

$$pH = 10,1$$

② HCl réagit quasi quantitativement sur la meilleure base du milieu selon :



Tout se passe comme si on avait une solution contenant HSO_3^- en concentration 0,1 M et φCOO^- en concentration 0,1 M. La réaction prépondérante entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :



Son bilan s'écrit : $[\varphi COOH] = [SO_3^{2-}]$

La R.P. étant peu avancée vers la droite, on a d'autre part : $[\varphi COO^-] \approx 0,1 M$ et $[HSO_3^-] \approx 0,1 M$

En reportant ces renseignements dans les constantes d'acidité des couples concernés il vient :

$$K_{A_2} \cdot K_A = \frac{[SO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HSO_3^-]} \times \frac{[\varphi COO^-][H_3O^+]}{[\varphi COOH]} = [H_3O^+]^2$$

Soit :
$$pH = \frac{1}{2} (pK_{A_2} + pK_A) = 5,7$$

③ HCl a alors aussi neutralisé φCOO^- selon la réaction quasi quantitative $HCl + \varphi COO^- \rightleftharpoons \varphi COOH + Cl^-$

Tout se passe comme si on avait une solution contenant HSO_3^- en concentration 0,1 M et $\varphi COOH$ en concentration 0,1 M.

La R.P. est donc : $HSO_3^- + \varphi COOH \rightleftharpoons H_2SO_3 + \varphi COO^-$

Son bilan s'écrit : $[H_2SO_3] = [\varphi COO^-]$

La R.P. étant peu avancée vers la droite on a :

$$[HSO_3^-] = 0,1 M \quad \text{et} \quad [\varphi COOH] \approx 0,1 M.$$

Voir exercices n° 101 et 102 : pH d'une base faible dans l'eau.

L'erreur à ne pas commettre était de dire qu'on avait l'ampholyte HSO_3^- d'où $pH = 4,6$. Ce résultat est faux car il supposerait que la base HSO_3^- soit une meilleure base que φCOO^- .

De même qu'au ② on obtient : $K_A K_{A_2} = [H_3O^+]^2$

Soit :
$$pH = \frac{1}{2} (pK_A + pK_{A_2}) = 3,1$$

108

① Montrer que le couple dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ / chromate CrO_4^{2-} constitue un couple acide base en solution aqueuse.

② Le pK_A du couple $\frac{1}{2} Cr_2O_7^{2-} / CrO_4^{2-}$ étant égal à 7,1, calculer le pH d'une solution de dichromate de potassium initialement $2 \cdot 10^{-2} M$.

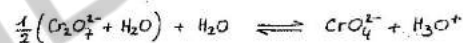
③ On ajoute, à un litre de la solution précédente, une mole de $BaCl_2$ qui est un composé soluble. On donne : $pK_S(BaCrO_4) = 9,9$.

Calculer le nouveau pH de la solution.

Que peut-on dire du couple $(\frac{1}{2} Cr_2O_7^{2-} + Ba^{2+}) / BaCrO_4$?

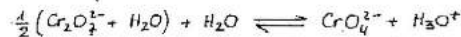
Solution

① Il suffit d'écrire l'équilibre acide base ayant lieu en milieu aqueux entre les deux espèces :



L'acide est $\frac{1}{2} (Cr_2O_7^{2-} + H_2O)$ susceptible de libérer un proton pour donner la base CrO_4^{2-} .

② La R.P. se produisant quand on met du dichromate en solution aqueuse est



Son bilan est : $[CrO_4^{2-}] = [H_3O^+]$

Cette R.P. étant peu avancée vers la droite on a :

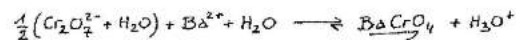
$$[Cr_2O_7^{2-}] \approx 2 \cdot 10^{-2} M = c_0$$

En utilisant ces renseignements dans la constante K_A ,

il vient :
$$\frac{[H_3O^+]^2}{c_0^{\frac{1}{2}}} = K_A \quad \text{soit}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_A - \frac{1}{4} \log c_0 = 3,97 = 4,0$$

③ En présence d'ions Ba^{2+} la réaction de $Cr_2O_7^{2-}$ sur l'eau s'écrit :



C'est une réaction quasi quantitative de constante

$$K = \frac{K_A}{K_S} = 6,31 \cdot 10^2$$

L'acide $(\frac{1}{2} Cr_2O_7^{2-} + Ba^{2+})$ est fort et on a $pH = 1,4$



Le coefficient stoechiométrique $\frac{1}{2}$ modifie la fameuse formule du pH d'un acide faible.

En effet, la résolution de l'équation :

$$\frac{[H_3O^+]^2}{(2 \cdot 10^{-2} - \frac{1}{2} [H_3O^+])} = (6,31 \cdot 10^2)$$

donne $[H_3O^+] = 4 \cdot 10^{-2} M$
soit $pH = -\log(2c_0)$.

109

- ① Calculer le pH et les concentrations des espèces en solutions dans une solution initialement 10^{-2} M en KCN.
- ② Quel est le nouveau pH quand on ajoute à la solution précédente 10^{-4} mole par litre d'acide nitrique sans changement de volume?
- On donne : $\text{HCN}/\text{CN}^- \quad pK_A = 9,0$.

Solution

- ① La base CN^- est une base faible. La R.P. est sa réaction sur l'eau : $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{HO}^-$
On en tire : $[\text{HCN}] = [\text{HO}^-]$
La RP étant peu avancée vers la droite, on a $[\text{CN}^-] \approx 10^{-2} \text{ M}$
d'où : $\frac{[\text{HO}^-]^2}{10^{-2}} = \frac{K_e}{K_A}$ soit : $\boxed{\text{pH} = 10,5}$
- Remarquons qu'on peut alors calculer les autres concentrations il vient : $[\text{HCN}] = [\text{HO}^-] = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
 $[\text{CN}^-] \approx 10^{-2} \text{ M}$

- ② Vu la faible quantité d'acide fort ajouté on est amené à tenir compte des deux réactions :



La première est quasi quantitative, la seconde est équilibrée.

Le bilan en HCN formé s'écrit donc :

$$[\text{HCN}] = 10^{-4} + [\text{HO}^-]$$

En se souvenant que $[\text{HCN}] + [\text{CN}^-] = 10^{-2} \text{ M}$ et que

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}, \text{ ce bilan se traduit par :}$$

$$\frac{10^{-2} [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_A + [\text{H}_3\text{O}^+]} = 10^{-4} + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$
 qui donne :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 3,78 \cdot 10^{-11} \text{ M} \text{ soit } \boxed{\text{pH} = 10,42}$$

Le raisonnement consistant à ne tenir compte que de l'action de HNO_3 sur CN^- donnerait :

$$\text{pH} = 9,0 + \log \frac{10^{-2} - 10^{-4}}{10^{-4}} = 11$$

Ce résultat est aberrant puisque l'addition d'acide nitrique aurait fait passer le pH de 10,5 à 11 !

Le calcul "complet" en posant $[\text{CN}^-] = 10^{-2} - [\text{HO}^-]$ donne $\boxed{\text{pH} = 10,49}$
Les approximations sont vérifiées.

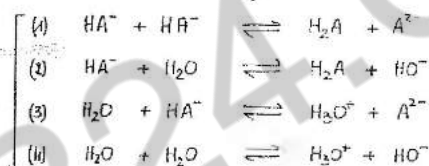
Le pH a assez peu diminué car le milieu était déjà partiellement tamponné par le couple HCN/CN^- .

110

- ① Sachant qu'on mesure les pH à 0,03 unités près, donner la ou les conditions sur la concentration initiale c_0 d'un ampholyte HA^- en solution et sur les constantes d'acidité K_{A1} et K_{A2} des couples $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$ et $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$, pour que la "formule" $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$ soit utilisable.
- ② Application : Calculer le pH d'une solution de HA^- en concentration initiale $c_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, sachant que $pK_{A1} = 2$ et $pK_{A2} = 6$.

Solution

- ① Lors de la mise en solution aqueuse d'un ampholyte HA^- les réactions mises en jeu sont :



Si on suppose que c_0 n'est pas trop faible, on peut ne pas tenir compte de la réaction (4).

Il reste donc les réactions (1), (2) et (3).

Pour que la formule $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$ soit utilisable il faut que la R.P. soit la réaction (1) c'est à dire qu'elle soit la seule à créer notablement des H_2A et A^{2-} .

Nous serons donc amenés à envisager deux conditions simultanées :

$$\begin{cases} \text{Réaction (1) prépondérante devant (2)} \\ \text{Réaction (1) prépondérante devant (3)} \end{cases}$$

- a) Calculons le pH en tenant compte des réactions (1) et (2)

Leur bilan s'écrit : $[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}] + [\text{HO}^-]$

En utilisant les constantes K_{A1} et K_{A2} ceci donne :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{A1} K_{A2} \left(1 + \frac{K_e}{K_{A2} [\text{HA}^-]} \right)$$

- b) Le même raisonnement en tenant compte de (1) et (3) donne :

$$[\text{A}^{2-}] = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{soit} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{A1} K_{A2} \left(\frac{1}{1 + \frac{K_{A2}}{[\text{HA}^-]}} \right)$$

Si on désire que la "formule" $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$ reste utilisable à 0,03 unité de pH près, il suffit qu'on ait simultanément :



notons que cette relation donne $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 > K_{A1} K_{A2}$
soit $\text{pH} < \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$

cette relation donne, par contre $\text{pH} > \frac{1}{2}(pK_{A1} + pK_{A2})$

$$\begin{cases} \text{pH} = -\log \sqrt{K_{A1} K_{A2} \left(1 + \frac{K_e}{K_{A2} [\text{HA}^-]}\right)} > \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}) - 0,03 \\ \text{pH} = -\log \sqrt{K_{A1} K_{A2} \left(\frac{1}{1 + \frac{K_{A1}}{[\text{HA}^-]}}\right)} < \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2}) + 0,03 \end{cases}$$

Dans la plupart des cas on a :

$$\frac{K_{A1}}{[\text{HA}^-]} \ll 1 \quad \text{et} \quad \frac{K_e}{K_{A2} [\text{HA}^-]} \ll 1$$

Comme, d'autre part si K_{A1} est suffisamment grand devant K_{A2} on a : $[\text{HA}^-] \approx c_0$, il vient

$$\begin{cases} \frac{K_e}{K_{A2}} < 0,138 c_0 \\ K_{A1} < 0,138 c_0 \end{cases}$$

- ② La formule $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A1} + \text{p}K_{A2})$ donnerait : $\text{pH} = 4$, mais la condition $K_{A1} < 0,138 c_0$ n'est pas vérifiée il faut donc tenir compte des réactions (1) et (3) on a donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{A1} K_{A2} \left(\frac{1}{1 + \frac{K_{A1}}{c_0}} \right) \quad \text{soit}$$

$$\text{pH} = 4,04$$

III

- ① Jusqu'à quelle dilution une solution aqueuse initialement équimoléculaire en Na_2HPO_4 et Na_3PO_4 a-t-elle un pH égal au $\text{p}K_A$ du couple $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ soit 12,0 ?
 ② Calculer le pH de la solution obtenue en mettant dans un litre d'eau 10^{-2} mole de Na_2HPO_4 et 10^{-2} mole de Na_3PO_4 .

Solution

① Un moyen commode d'envisager les choses serait de dire que, dans la solution tampon $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$, la R.P. du meilleur acide sur la meilleure base est :



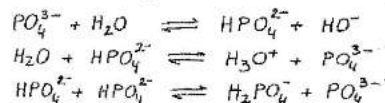
Ceci implique que, si les concentrations au départ de HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} sont égales à c_0 , elles le sont encore à l'équilibre et on a $\text{pH} = 12,0 + \log \frac{c_0}{c_0} = 12,0$.

On rappelle que si $\alpha \ll 1$
 $\log(1+\alpha) = \frac{1}{2,3} \ln(1+\alpha) \sim \frac{\alpha}{2,3}$

La signification physique de ce résultat est que, HA^- doit être suffisamment concentré, pas trop acide ni trop basique vis à vis de l'eau, pour se comporter comme un ampholyte.

$$\text{On a } \frac{K_{A1}}{c_0} \approx 0,2 > 0,138$$

En écrivant ce qui précède on a cependant négligé d'autres réactions possibles notamment :



Dans le cas général il faudrait tenir compte de l'ensemble de ces réactions.

Dans le cas présent la base PO_4^{3-} réagit notablement sur le solvant dès qu'elle est assez diluée; seule la réaction $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{HO}^-$ doit être prise en compte.

Son bilan s'écrit : $[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{PO}_4^{3-}] + 2[\text{HO}^-]$
 Sachant d'autre part que $[\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 2c_0$, si c_0 était la concentration initiale de HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} , il vient, en tenant compte de ces deux égalités et de la constante d'acidité $K_A = 10^{-12}$ relative au couple $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$:

$$c_0 [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - (K_e + K_A c_0) [\text{H}_3\text{O}^+] - K_e K_A = 0$$

On peut tirer, de cette équation, une expression de c_0 :

$$c_0 = \frac{K_e (K_A + [\text{H}_3\text{O}^*])}{[\text{H}_3\text{O}^*] ([\text{H}_3\text{O}^*] - K_A)}$$

L'énoncé proposant, comme valeur du pH, la valeur $\text{p}K_A = 12,0$, on peut supposer que, tant que l'écart de pH avec 12,0 est inférieur à 0,05, la formule reste valable.

Pretons donc, comme valeur limite, $\text{pH} = 11,95$

On obtient :

$$c_0 = 0,155 \text{ mole l}^{-1} \text{ limite}$$

- ② Il suffit de résoudre l'équation du second degré en $[\text{H}_3\text{O}^*]$ trouvée plus haut pour $c_0 = 10^{-2}$ M. Il vient

$$[\text{H}_3\text{O}^*] = \frac{1}{2c_0} \left(K_e + K_A c_0 + \sqrt{(K_e + K_A c_0)^2 + 4 K_e K_A c_0} \right)$$

$$\text{AN: } K_e = 10^{-14}, K_A = 10^{-12}, c_0 = 10^{-2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^*] = 2,41 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

soit

$$\text{pH} = 11,62$$

La résolution du cas général conduit à une équation du quatrième degré en $[\text{H}_3\text{O}^*]$.

En effet, chaque OH^- créé correspond à l'apparition d'un HPO_4^{2-} et à la disparition d'un PO_4^{3-} .

Cette expression n'est valable que pour $\text{pH} < \text{p}K_A$. Ceci est logique puisque l'hypothèse de la diminution du rapport $[\text{PO}_4^{3-}]/[\text{HPO}_4^{2-}]$ doit bien faire diminuer le pH.

Pour c_0 assez grand c'est à dire $c_0 K_A \gg K_e$ on retrouve $\text{pH} = \text{p}K_A$.

112

On met en solution, dans un litre d'eau, 10^{-2} mole d'acide sulfurique, $4,5 \cdot 10^{-2}$ mole d'ammoniac et $5 \cdot 10^{-3}$ mole de Chlorure d'ammonium.

- Calculer le pH, de la solution et les concentrations des espèces présentes en solution
- Même question avec $2 \cdot 10^{-2}$ mole de NH_3 au lieu de $4,5 \cdot 10^{-2}$ mole.

On donne : H_2SO_4 acide fort ; $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ $pK_A = 2$; $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ $pK_A' = 9,2$

Solution

- L'acide le plus fort est H_2SO_4 il réagit sur la base la plus forte NH_3 selon la réaction quasi quantitative :



Les ions HSO_4^- formés réagissent ensuite sur les NH_3 restant selon la réaction quasi-quantitative :



Tout se passe donc comme si on avait mis en solution dans un litre d'eau :

$$5 \cdot 10^{-3} \text{ mole de } \text{HSO}_4^- ,$$

$$5 \cdot 10^{-3} \text{ mole de } \text{Cl}^- , 2 \cdot 10^{-2} \text{ mole de } \text{NH}_4^+ \text{ et } 5 \cdot 10^{-3} \text{ mole de } \text{SO}_4^{2-}$$

L'acide HSO_4^- n'est pas "faible" on doit tenir compte de son action sur l'eau :



Le bilan de cette réaction s'écrit :

$$[\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_4^{2-}] - 2[\text{H}_3\text{O}^+]$$

La conservation de S(VI) s'écrivant d'autre part :

$$[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}, \text{ on obtient :}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + 4,5 \cdot 10^{-2} [\text{H}_3\text{O}^+] - 5 \cdot 10^{-5} = 0 \quad \text{soit}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ M} \quad \text{pH} = 2,55$$

Les autres concentrations sont :

$$[\text{HSO}_4^-] = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad [\text{SO}_4^{2-}] = 7,8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}, \quad [\text{NH}_3] = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

- Le bilan des deux réactions quasi-quantitatives du ① conduit alors à : $[\text{NH}_4^+] \approx 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 10^{-2} \text{ M}$ les autres espèces étant en très faible concentration.

Il y a deux réactions prépondérantes à prendre en compte :



Le bilan de ces deux R.P. est :

$$[\text{NH}_3] = [\text{HSO}_4^-] + [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (1)$$

Ces réactions étant peu avancées vers la droite, on a :

Le bilan de la première réaction conduit à :

$$[\text{NH}_3] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}, \quad [\text{HSO}_4^-] = 10^{-2} \text{ M}$$

celui de la seconde à :

$$[\text{NH}_4^+] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}, \quad [\text{NH}_3] = x$$

$$[\text{HSO}_4^-] = [\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Le pK_A du couple $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ est égal à 2 et HSO_4^- est assez dilué.

En effet chaque apparition d'un H_3O^+ correspond à l'apparition d'un SO_4^{2-} et à la disparition d'un HSO_4^-



$$[\text{NH}_4^+] \approx 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M} \text{ et } [\text{SO}_4^{2-}] \approx 10^{-2} \text{ M}$$

En utilisant alors les constantes d'acidité K_A et K_A' , on a dans le bilan (1) :

$$[\text{NH}_4^+] \frac{K_A'}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{SO}_4^{2-}] \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_A} + [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{soit :}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = \frac{2,5 \cdot 10^{-2} \times 10^{-3,2}}{1 + 10^{-2} \times 10^2} = 2,81 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{soit : } \boxed{\text{pH} = 5,55}$$

Les autres concentrations sont :

$$[\text{NH}_3] \approx 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ M} \text{ et } [\text{HSO}_4^-] \approx 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Il y a lieu de tenir compte des deux R.P. car SO_4^{2-} est une base très faible devant laquelle la basicité du solvant n'est pas négligeable.

113

Calculer, en ayant soin de vérifier les approximations, le pH des solutions suivantes :

- 1 litre d'eau + 0,5 mole de HCOOH + 0,5 mole de HClO
- 1 litre d'eau + 0,1 mole de CH_3COOH + 0,1 mole de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$
- 1 litre d'eau + 0,01 mole de HClO + 1 mole de NH_4Cl

On donne les pK_A des couples concernés :

$\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$	HClO/ClO^-	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$
3,8	7,5	4,8	4,6	9,2

Solution

Il s'agit dans les trois cas d'un mélange de deux acides faibles. Notons les HA_1 et HA_2 leur pK_A étant pK_{A1} et pK_{A2}

Dans le cas le plus général on doit tenir compte des deux réactions :



Leur bilan global s'écrit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-]$$

Si les constantes K_{A1} et K_{A2} sont assez petites devant 1 et les concentrations initiales c_1 et c_2 de HA_1 et HA_2 pas trop faibles, les deux réactions sont peu avancées et on a :

$$[\text{HA}_1] = c_1 \quad \text{et} \quad [\text{HA}_2] = c_2$$

En utilisant les constantes d'acidité des deux couples, il vient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{A1} c_1 + K_{A2} c_2$$

Pour un H_3O^+ formé on forme un A_1^- ou un A_2^-

Appliquons ce résultat aux trois exemples proposés.

$$\textcircled{1} \quad K_{A_1} C_1 = 0,5 \times 10^{-3,8} = 7,9 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{A_2} C_2 = 0,5 \times 10^{-7,5} = 1,6 \cdot 10^{-8}$$

$$K_{A_1} C_1 \gg K_{A_2} C_2 \Rightarrow [H_3O^+]^2 = K_{A_1} C_1$$

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{A_1} - \log C_1) = \frac{1}{2} (3,8 + \log 2) = 2,05$$

$$\textcircled{2} \quad K_{A_1} C_1 = 0,1 \times 10^{-4,8} = 1,6 \cdot 10^{-6}$$

$$K_{A_2} C_2 = 0,1 \times 10^{-4,6} = 2,5 \cdot 10^{-6}$$

Aucun des deux termes n'est petit devant l'autre.

et on a :

$$[H_3O^+]^2 = 4,1 \cdot 10^{-6} \quad \text{soit} \quad [H_3O^+] = 2 \cdot 10^{-3} M$$

$$\text{soit} \quad pH = 2,7$$

$$\textcircled{3} \quad K_{A_1} C_1 = 0,01 \times 10^{-3,5} = 3,2 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{A_2} C_2 = 1 \times 10^{-3,2} = 6,3 \cdot 10^{-10}$$

Le même raisonnement qu'au $\textcircled{2}$ donne :

$$pH = 4,5$$

Tout se passe comme si on avait l'acide faible HCOOH seul en solution aqueuse.

Les approximations sont évidemment vérifiées.

114

Le pK_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- est $pK_{A_1} = 4,75$, celui du couple $HCOOH/HCOO^-$ est $pK_{A_2} = 3,70$.

$\textcircled{1}$ Calculer le pH d'une solution d'HCOOH 0,1 M

$\textcircled{2}$ Calculer le pH d'une solution de CH_3COOH 0,2 M

$\textcircled{3}$ Calculer le pH d'une solution obtenue en mélangeant 25 ml d'une solution de CH_3COOH 0,2 M et 25 ml d'une solution d'HCOOH 0,1 M.

$\textcircled{4}$ Quel volume de soude molaire doit-on ajouter à la solution précédente pour que son pH devienne égal à 4? (on exprimera ce volume v en ml).

Solution

$\textcircled{1}$ Il s'agit du pH d'un acide faible.

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{A_2} - \log 0,1) = 2,35$$

$\textcircled{2}$ Même calcul

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{A_1} - \log 0,2) = 2,73$$

$\textcircled{3}$ La solution obtenue est une solution de 50 ml de CH_3COOH en concentration initiale $C_1 = 0,1 M$ et d'HCOOH en concentration initiale $C_2 = 5 \cdot 10^{-2} M$

C'est un mélange de deux acides faibles. On a :

Voir exercices 105 et 106.

Pour la question $\textcircled{4}$ le fait de ne pas négliger l'avancement de la RP donnerait $pH = 2,36$. Voir exercice 105.

$$[H_3O^+]^2 = K_{A_1} C_1 + K_{A_2} C_2 = 1,17 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Soit} \quad pH = 2,46$$

$\textcircled{4}$ Si on appelle n le nombre de mole de soude versé et V le volume total de la solution, sachant que la soude peut donner les deux réactions quasi quantitatives :



On peut poser :

$$[HCOO^-] + [CH_3COO^-] = \frac{n}{V} \quad (1)$$

La conservation des espèces donne d'autre part :

$$C_1 = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] = 0,1 M \quad (2)$$

$$C_2 = [HCOOH] + [HCOO^-] = 0,05 M \quad (3)$$

A $pH = 4$ on doit cependant avoir simultanément :

$$\left\{ \begin{array}{l} pH = 4 = 4,75 + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \quad (4) \\ pH = 4 = 3,70 + \log \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]} \quad (5) \end{array} \right.$$

En éliminant $[CH_3COOH]$ entre (2) et (4)

et $[HCOOH]$ entre (3) et (5) on obtient :

$$[CH_3COO^-] = 1,51 \cdot 10^{-2} M$$

$$[HCOO^-] = 3,33 \cdot 10^{-2} M$$

$$\text{d'où par (1)} : \quad \frac{n}{V} = 4,84 \cdot 10^{-2} M$$

On peut exprimer n et V en fonction de v , on a :

$$n = 10^{-3} v \quad \text{et} \quad V = 10^{-3} (50 + v)$$

Ce qui donne :

$$\frac{v}{50 + v} = 4,84 \cdot 10^{-2} M \quad \text{soit} : \quad v = 2,5 \text{ ml}$$

Remarquons que si on n'avait pas tenu compte de la dilution, on aurait obtenu $\frac{v}{50} = 4,84 \cdot 10^{-2} M$ soit $v = 2,4 \text{ ml}$ résultat légèrement différent.

On peut aussi noter que les deux acides ayant des pK_A assez proches, il est tout à fait normal que la soude réagisse simultanément sur les deux acides. Leur neutralisation par la soude ne donne pas deux réactions "successives".

Voir exercice n° 113.

(V est exprimé en litre).

L'équation donne $v = 2,54$ mais la solution obtenue étant tamponnée par les deux systèmes acido-basiques, la réponse $v = 2,5 \text{ ml}$ est suffisante.

115

On dissout 0,4 mole de phosphate monosodique NaH_2PO_4 et 0,8 mole de phosphate disodique Na_2HPO_4 dans un litre d'eau.

- Calculer le pH de la solution obtenue.
- Quelle est la variation de pH due à l'addition de 10^{-2} mole d'HCl dans la solution?
- Quel est le pouvoir tampon de la solution initiale?
Le pK_A du couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ est égal à 7,20.

Solution

① Un moyen assez commode de résoudre cette question est de dire que la R.P. entre l'acide le plus fort et la base la plus forte du milieu est :



Les concentrations initiales en H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} ne sont donc pratiquement pas modifiées à l'équilibre et on a :

$$\text{pH} = 7,20 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 7,20 + \log 2$$

soit $\text{pH} = 7,50$

② L'acide chlorhydrique réagit quasi quantitativement sur la base HPO_4^{2-} selon :



À l'équilibre on a donc :

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,79 \text{ M} \text{ et } [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx 0,41 \text{ M}$$

Il vient :

$$\text{pH} = 7,20 + \log \frac{0,79}{0,41} \text{ soit}$$

$\text{pH} = 7,48$

Le calcul de ΔpH sans arrondi donne :

$\Delta\text{pH} = 0,015$

③ Le pouvoir tampon d'une solution peut être défini par :

$$P = \lim_{x \rightarrow 0} \left| \frac{1}{\frac{\partial \text{pH}}{\partial x}} \right|$$

où x est la quantité, en mole par litre, d'acide fort ou de base forte, introduite dans la solution.

Dans le cas présent on a, si on introduit x mole par litre d'acide fort :

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,8 - x \text{ et } [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,4 + x$$



La variation de pH étant très faible, la solution initiale était une solution tampon (voir question ②)

$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\partial \text{pH}}{\partial x}$ est la pente de la "droite d'Henderson" (voir cours de Sup).

Pourvu que $x < 0,8$

Il vient : $\text{pH} = 7,20 + \log \frac{0,8-x}{0,4+x}$ soit :

$$\frac{\partial \text{pH}}{\partial x} = -\frac{1}{2,3} \left(\frac{1}{0,8-x} + \frac{1}{0,4+x} \right) \text{ d'où}$$

$P = 0,613$

On obtiendrait le même résultat en ajoutant x' mole de Base forte pourvu que $x' < 0,4$.

116

On désire fabriquer une solution tampon à $\text{pH} = 9,00$.

Pour cela, on propose deux méthodes utilisant toutes deux le couple acide-base $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ dont le pK_A est égal à 9,25.

Première méthode : On mélange 10 ml de NH_3 M et v_1 ml de NH_4Cl M.

Seconde méthode : On mélange 10 ml de NH_3 M et v_2 ml d' HCl M.

- Calculer v_1 et v_2
- Quelle est la meilleure solution tampon? Commenter.
- Qu'y aurait-il de changé si on avait utilisé des solutions $\frac{M}{10}$? Commenter.

Solution

① Première méthode

Dans la solution obtenue, on a :

$$[\text{NH}_3] = \frac{10}{10+v_1} \text{ et } [\text{NH}_4^+] = \frac{v_1}{10+v_1}$$

d'où $\text{pH} = 9,00 = 9,25 + \log \frac{10}{v_1}$ d'où

$v_1 = 17,8 \text{ ml}$

Seconde méthode

Dans la solution obtenue, la réaction d' HCl sur la base NH_3 étant quasi quantitative, on a :

$$[\text{NH}_3] = \frac{10-v_2}{10+v_2} \text{ et } [\text{NH}_4^+] = \frac{v_2}{10+v_2}$$

d'où $\text{pH} = 9,00 = 9,25 + \log \frac{10-v_2}{v_2}$ d'où

$v_2 = 6,4 \text{ ml}$

② On peut, dans chaque cas, calculer le pouvoir tampon de la solution. On utilisera la même définition qu'à l'exercice 115 :

$$P = \lim_{x \rightarrow 0} \left| \frac{1}{\frac{\partial \text{pH}}{\partial x}} \right|$$

Premier cas :

On a, à l'équilibre :

$$[\text{NH}_3] = 0,36 \text{ M} \quad \text{et} \quad [\text{NH}_4^+] = 0,64 \text{ M}$$

$$\text{d'où} \quad \frac{\partial \text{pH}}{\partial x} = -\frac{1}{2,3} \left(\frac{1}{0,36-x} + \frac{1}{0,64+x} \right)$$

$$\text{soit} \quad \boxed{P_1 = 0,53}$$

Second cas :

On a, à l'équilibre :

$$[\text{NH}_3] = 0,22 \text{ M} \quad \text{et} \quad [\text{NH}_4^+] = 0,39 \text{ M}$$

$$\text{d'où} \quad \frac{\partial \text{pH}}{\partial x} = -\frac{1}{2,3} \left(\frac{1}{0,22-x} + \frac{1}{0,39+x} \right)$$

$$\text{soit} \quad \boxed{P_2 = 0,32}$$

Commentaire : Le pouvoir tampon croît avec la concentration de l'acide et de la base du couple mis en jeu. $P_1 > P_2$.

③ On obtiendrait évidemment $\boxed{P'_1 = 0,053}$ et $\boxed{P'_2 = 0,032}$

Le commentaire procède du même principe que ci-dessus.

Voir question ③ de l'exercice 115

Comme on est dans les conditions stœchiométriques,

$$\text{on a :} \quad [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

En utilisant alors la constante d'équilibre :

$$K = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}][\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \text{il vient :}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = \frac{0,2}{3} = 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0,1}{3} = 3,33 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

d'où

$$\boxed{\text{pH} = 4,2 + \log 2 = 4,8 + \log \frac{1}{2} = 4,5}$$

② Pour calculer le pouvoir tampon de la solution il faut calculer d'abord $\frac{\partial \text{pH}}{\partial x}$ où x est par exemple le nombre de mole d'HCl ajouté par litre de solution.

HCl réagit quasi quantitativement sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ et sur CH_3COO^- .

Si on appelle x_1 la quantité d'HCl ayant réagi sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ et si on appelle x_2 la quantité d'HCl ayant réagi sur CH_3COO^- , on a :

$$\begin{cases} x_1 + x_2 = x \\ (0,2 - 3x_2)(0,2 - 3x_1) = 4 = K \\ (0,1 + 3x_1)(0,1 - 3x_2) = 4 = K \end{cases}$$

La résolution de ce système donne :

$$\begin{cases} x_1 = \frac{1}{2} \left[\left(x - \frac{0,4}{3} \right) + \sqrt{x^2 + \left(\frac{0,4}{3} \right)^2} \right] \\ x_2 = \frac{1}{2} \left[\left(x + \frac{0,4}{3} \right) - \sqrt{x^2 + \left(\frac{0,4}{3} \right)^2} \right] \end{cases}$$

Comme on a d'autre part :

$$\text{pH} = 4,2 + \log \frac{0,2 - 3x_1}{0,1 + 3x_1} = 4,8 + \log \frac{0,1 - 3x_2}{0,2 + 3x_2}$$

On peut calculer $\frac{\partial \text{pH}}{\partial x}$ par :

$$\frac{\partial \text{pH}}{\partial x} = \frac{\partial \text{pH}}{\partial x_1} \cdot \frac{\partial x_1}{\partial x} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \text{pH}}{\partial x} = \frac{\partial \text{pH}}{\partial x_2} \cdot \frac{\partial x_2}{\partial x}$$

Le passage à la limite est aisé puisque $x \rightarrow 0$ implique que $x_1 \rightarrow 0$ et $x_2 \rightarrow 0$

$$\text{On obtient le pouvoir tampon } P = \lim_{x \rightarrow 0} \left| \frac{1}{\frac{\partial \text{pH}}{\partial x}} \right|$$

$$\text{Il vient} \quad \boxed{P = 0,1}$$

On aurait aussi pu écrire

$$K_{A_1} K_{A_2} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}][\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$\text{soit } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{A_1} + \text{p}K_{A_2})$$

d'où les autres concentrations.



Le résultat obtenu en disant, à tort, que HCl ne réagit que sur $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, l'acide le plus fort, est $P = 0,05$.

Le fait que les deux systèmes acide base soient utilisés rend le pouvoir tampon de la solution deux fois plus grand que si un seul système intervenait. Ceci est confirmé mathématiquement par le fait que $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\partial x_1}{\partial x} = \frac{1}{2}$.

117

On mélange 0,5 litre d'une solution d'acide benzoïque 0,2 M et 0,5 litre d'une solution d'acétate de sodium 0,2 M.

On donne : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$: $\text{p}K_{A_1} = 4,2$ et $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: $\text{p}K_{A_2} = 4,8$.

① Calculer le pH de la solution obtenue et les concentrations des espèces présentes.

② Calculer le pouvoir tampon de la solution obtenue.

Solution

① A cause de la dilution, tout se passe comme si on avait un litre de solution initialement 0,1 M en $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ et 0,1 M en CH_3COO^- .

La réaction prépondérante entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :



La constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}} = 10^{0,6} = 4$$

Son bilan s'écrit $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$

Oxydo réduction

2

201

- ① Considérons un système Red/Ox : $Ox_1 + n_1 e^- \rightleftharpoons A$ de potentiel normal π_1^0 ainsi qu'un autre : $A + n_2 e^- \rightleftharpoons Red_2$ de potentiel normal π_2^0 .

Le produit A est ampholyte en oxydo-réduction.

Quel est le potentiel pris par une électrode inattaquable plongée dans une solution de A ?

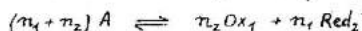
- ② Application au potentiel pris par une électrode de platine plongeant dans une solution de sulfite de sodium à pH imposé égal à 14. On supposera que les équilibres Red/Ox mis en jeu sont rapides.

On donne les potentiels normaux à pH = 14 des systèmes Red/Ox concernés :



Solution

- ① L'équilibre de dismutation de A s'écrit :



Comme on n'avait, au départ, que du A, on a, à l'équilibre, des proportions stoechiométriques en Ox_1 et Red_2 soit :

$$\frac{[Ox_1]}{[Red_2]} = \frac{n_2}{n_1}$$

Les potentiels exprimés à l'aide des deux couples étant égaux à l'équilibre, il vient :

$$\pi = \pi_1^0 + \frac{0,06}{n_1} \log \frac{[Ox_1]}{[A]} = \pi_2^0 + \frac{0,06}{n_2} \log \frac{[A]}{[Red_2]}$$

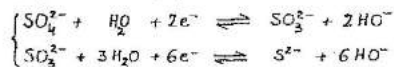
On peut donc écrire :

$$\pi = \frac{n_1 \pi_1^0 + n_2 \pi_2^0}{n_1 + n_2} + \frac{0,06}{n_1 + n_2} \log \frac{[Ox_1]}{[Red_2]}$$

Soit :

$$\pi = \frac{n_1 \pi_1^0 + n_2 \pi_2^0}{n_1 + n_2} + \frac{0,06}{n_1 + n_2} \log \frac{n_2}{n_1}$$

- ② On peut appliquer le calcul ci dessus à l'ampholyte SO_3^{2-} . Les deux demi-réactions red/ox s'écrivent :



Remarque 1 : La "formule" obtenue n'est utilisable que si tous les coefficients stoechiométriques sont égaux (Voir exercice n° 202)

Remarque 2 : Ce mode de calcul permet d'accéder au potentiel sans calculer les concentrations à l'équilibre.

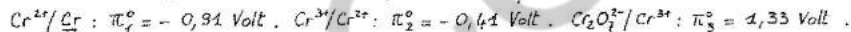
On a donc $n_1 = 2$ et $n_2 = 6$ d'où

$$\pi = -0,566 \text{ Volt}$$

Le terme $\frac{0,06}{n_1 + n_2} \log \frac{n_2}{n_1}$ est un terme correctif, ici, comme dans la plupart des cas. L'oublier aurait donné $\pi = -0,570 \text{ V}$.

202

On donne les potentiels normaux à pH = 0 des systèmes Red/Ox suivants :



- ① Calculer le potentiel d'électrode pris par une électrode de Platine plongée dans une solution aqueuse de Cr^{3+} initialement 0,1 M à pH = 0 imposé et maintenu constant.
- ② Y a-t-il, à l'équilibre, des traces de Chrome métallique Cr , en suspension dans la solution ou déposé sur l'électrode de Platine ?

Solution

- ① L'ion Cr^{3+} est un ampholyte en oxydo-réduction qui se dismute en solution aqueuse selon :



Comme on est parti uniquement de Cr^{3+} , on a, à tout moment et en particulier à l'équilibre :

$$[Cr^{2+}] = 6 [Cr_2O_7^{2-}] \quad (1)$$

Etant donné, d'autre part, que la réaction de dismutation de Cr^{3+} est peu avancée en particulier à pH = 0, on peut poser :

$$[Cr^{3+}] \approx 0,1 \text{ M} \quad (2)$$

En écrivant le potentiel à l'équilibre :

$$\pi = -0,41 + 0,06 \log \frac{[Cr^{2+}]}{[Cr^{3+}]} = 1,33 + 0,01 \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H_3O^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^8}$$

on peut écrire :

$$\pi = \frac{1}{7} \left[(-0,41 + 0,06 \log \frac{[Cr^{2+}]}{[Cr^{3+}]}) + 6(1,33 + 0,01 \log \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H_3O^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^8}) \right]$$

ce qui, compte tenu des relations (1), (2) et du fait que le pH soit constamment maintenu égal à zéro, s'arrange en :

$$\pi = 1,083 \text{ Volt} \approx 1,08 \text{ Volt}.$$

- ② De la valeur de π obtenue, on déduit la valeur de $[Cr^{2+}]$ par : $\pi = -0,91 + 0,06 \log \frac{[Cr^{2+}]}{[Cr^{3+}]}$. Il vient : $[Cr^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-26} \text{ M}$.

Pour qu'il existe du Cr il faudrait que le potentiel π soit aussi donné par $\pi = -0,91 + 0,03 \log [Cr^{2+}]$ ce qui n'est évidemment pas le cas. Il n'existe pas de Chrome Cr .

La formule obtenue à l'exercice 201 ne s'applique pas à cause de la stoechiométrie de la demi-réaction : $Cr_2O_7^{2-} + 6e^- + 14H_3O^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 21H_2O$

Le calcul "simplifié" de π : $\pi = \frac{n_1 \pi_1^0 + n_2 \pi_2^0}{n_1 + n_2}$ donne une valeur approximative du potentiel : $\pi = 1,081 \text{ V}$, mais n'est pas rigoureux.

203

On donne les potentiels normaux à pH = 0 des couples oxydo-réducteur des divers degrés d'oxydation du vanadium : (les π_0^0 sont exprimés en Volt)

VO_2^+ / VO^{2+}	VO^{2+} / V^{3+}	V^{3+} / V^{2+}	V^{2+} / VZ
$\pi_1^0 = 1,00$	$\pi_2^0 = 0,36$	$\pi_3^0 = -0,26$	$\pi_4^0 = -1,20$

Dans toute la suite, le pH des solutions étudiées est maintenu égal à zéro à l'aide d'une solution tampon adéquate.

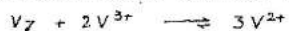
Calculer les concentrations à l'équilibre et le potentiel de Nernst pris par une électrode de platine plongée dans la solution, dans les cas suivants :

- ① 0,1 mole de VZ + 0,2 mole de V^{3+} dans un litre d'eau.
- ② 0,1 mole de VZ + $\frac{0,2}{3}$ mole de VO_2^+ " " " "
- ③ 0,1 mole de VZ + 0,1 mole de VO_2^+ " " " "
- ④ 0,1 mole de VZ + 0,15 mole de VO_2^+ " " " "
- ⑤ 0,1 mole de VZ + 0,2 mole de VO_2^+ " " " "

Solution

Il faut, dans chaque cas, étudier la ou les réactions Red/Ox quasi-quantitative conduisant à l'équilibre.

- ① L'oxydant le plus fort du milieu, V^{3+} réagit quasi quantitativement sur le réducteur VZ selon :



On a donc, à l'équilibre $[V^{2+}] = 0,3 M$

VZ n'ayant pas totalement disparu, on peut écrire :

$$\pi = -1,20 + 0,03 \log [V^{2+}] = -1,20 + 0,03 \log 0,3$$

$$\text{soit : } \pi = -1,216 \text{ Volt}$$

On peut calculer $[V^{3+}]$ par $\pi = -0,26 + 0,06 \log \frac{[V^{3+}]}{[V^{2+}]}$

$$\text{il vient } [V^{3+}] \approx 3,54 \cdot 10^{-13} M$$

En écrivant la loi de Nernst pour les autres couples il vient :

$$\begin{aligned} [VO_2^+] &= 1,94 \cdot 10^{-43} M \approx 0 \\ [VO_2^+] &= 2,3 \cdot 10^{-20} M \approx 0 \end{aligned}$$

- ② Il se produit d'abord la réaction quasi quantitative :



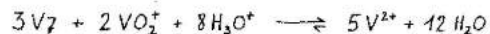
VZ étant en excès, il se produit ensuite :



VZ étant encore en excès, on a alors :



Le bilan de ces trois réactions est :



Comme on est parti de 0,1 mole de VZ et $\frac{0,2}{3}$ mole de VO_2^+ , on est dans les conditions stoechiométriques et la seule espèce en quantité notable à l'équilibre est :

$$[V^{2+}] = \frac{0,5}{3} = 0,167 M$$

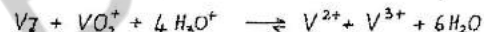
C'est une solution exactement de même nature qu'au ① et on obtient :

$$\begin{aligned} \pi &= -1,223 \text{ Volt.} \\ [V^{3+}] &= 1,97 \cdot 10^{-17} M \\ [VO^{2+}] &= 1,08 \cdot 10^{-43} M \approx 0 \\ [VO_2^+] &= 1,27 \cdot 10^{-20} M \approx 0 \end{aligned}$$

- ③ En raisonnant de la même façon qu'au ② on a deux réactions quasi quantitatives :



dont le bilan s'écrit :



Les concentrations n'évoluent alors plus considérablement.

On a donc :

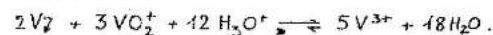
$$[V^{2+}] = [V^{3+}] = 0,1 M$$

$$\text{d'où : } \pi = -0,26 \text{ Volt}$$

En appliquant la loi de Nernst aux autres systèmes oxydo-réducteurs on obtient :

$$\begin{aligned} VZ &: 0 \text{ mole présente} \\ [VO^{2+}] &= 4,64 \cdot 10^{-12} M \\ [VO_2^+] &= 4,64 \cdot 10^{-33} M \approx 0 \end{aligned}$$

- ④ Le même raisonnement conduit à la réaction bilan quasi quantitative :



On a alors à l'équilibre :

$$[V^{3+}] = 0,25 M$$

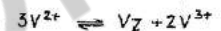
V^{3+} est l'ampholyte des deux couples VO_2^+/V^{3+} et V^{3+}/V^{2+}

On a donc $\pi = \frac{1}{2} (-0,26 + 0,36 + 0,06 \log \frac{[VO_2^+]}{[V^{2+}]})$

Comme, si on part d'une solution de V^{3+} 0,25 M seul, la R.P., peu avancée, est : $2V^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons V^{2+} + VO^{2+} + 2H_3O^+$, on a $[VO^{2+}] = [V^{2+}]$ d'où

$$\pi = 0,05 \text{ Volt}$$

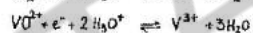
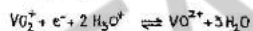
Remarquons qu'au ① et au ② on ne retrouve pas la formule du potentiel d'un ampholyte définie au 201 à cause de la présence du solide VZ dans l'équilibre de dismutation :



C'est une solution tampon en Red/Ox.

On retrouve la formule du potentiel d'un ampholyte en Red/Ox de l'exercice 201.

Les demi-réactions Red/Ox correspondant à chaque couple sont :



Pour trouver facilement les réactions Red/Ox ci-contre on peut classer les couples sur une échelle de π^0 :

	π^0 (Volt)
VO_2^+ / VO^{2+}	1,00
VO_2^+ / V^{3+}	0,36
V^{3+} / V^{2+}	-0,26
V^{2+} / VZ	-1,20

On a ensuite facilement :

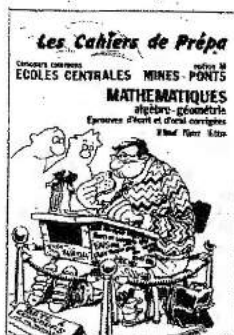
$$\begin{aligned} [V^{2+}] &= [VO^{2+}] = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ M} \\ V_7 &: 0 \text{ mole présente} \\ [VO_2^+] &= 2,5 \cdot 10^{-22} \text{ M} \end{aligned}$$

⑤ De la même façon on a :



il vient :

$$\begin{aligned} -[V^{3+}] &= 0,2 \text{ M} \\ [VO^{2+}] &= 0,1 \text{ M} \\ \pi &= 0,34 \text{ Volt} \\ V_7 &: 0 \text{ mole} \\ [V^{2+}] &= 1,86 \cdot 10^{-11} \text{ M} \\ [VO_2^+] &= 1,08 \cdot 10^{-12} \text{ M} \end{aligned}$$



$$[C_6H_5COOH] = [C_6H_5CH_2OH] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[C_6H_5CHO] = 5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$\pi = \frac{1}{2} (\pi_1^0 + \pi_2^0) = 0,05 \text{ Volt}$$

(Il suffit d'utiliser K_1)

(Potentiel d'un ampholyte voir exercice n° 201.)

Remarque : En pratique, la dismutation des aldéhydes ne possédant pas d'hydrogène en α (non énolisable) se fait en milieu basique concentré, c'est la dismutation de Cannizzaro. Elle ne se produit pas en milieu acide pour des raisons à la fois thermodynamiques et cinétiques.

204

Le Benzaldéhyde C_6H_5CHO est susceptible d'être réduit en Alcool benzylique $C_6H_5CH_2OH$ ou oxydé en acide benzoïque C_6H_5COOH .

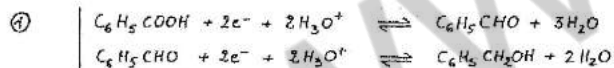
① Ecrire les demi-réactions Red/Ox correspondantes et la réaction de dismutation du benzaldéhyde.

② On met, dans un litre d'eau à pH = 0 fixé, 10^{-2} mole de benzaldéhyde. Quelles sont les concentrations des espèces en solution et le potentiel à l'équilibre, en supposant qu'il est atteint ?

On donne : C_6H_5COOH/C_6H_5CHO : $\pi_1^0 = -0,1$ Volt à pH = 0.

$C_6H_5CHO/C_6H_5CH_2OH$: $\pi_2^0 = 0,2$ Volt à pH = 0.

Solution



D'où la réaction de dismutation :



② A pH = 0 $\pi_1^0 = -0,1$ Volt et $\pi_2^0 = 0,2$ Volt donnent pour la réaction ci-dessus :

$$K = \frac{[C_6H_5COOH][C_6H_5CH_2OH]}{[C_6H_5CHO]^2} = 10 \frac{\pi_2^0 - \pi_1^0}{0,03} = 10^{10}$$

La réaction de dismutation est quasi quantitative.

Comme on avait du C_6H_5CHO seul en concentration égale à 10^{-2} mole \cdot l $^{-1}$, il vient à l'équilibre :

205

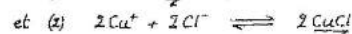
On met, dans un litre d'eau, 0,1 mole de $CuSO_4$, 0,2 mole de $NaCl$ et un excès de Cu métallique. Que se passe-t-il ? Quelles sont les concentrations des espèces solubles et le nombre de mole d'éventuels précipités à l'équilibre ?

On donne : $K_3(CuCl) = 10^{-7}$, $\pi_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = 0,15$ Volt et $\pi_{Cu^+/Cu}^0 = 0,53$ Volt.

Solution

Il se forme du Cuivre à l'état d'oxydation (I) selon la réaction : $Cu^{2+} + Cu + 2Cl^- \rightleftharpoons 2CuCl$ de constante d'équilibre $K = \frac{1}{[Cu^{2+}][Cl^-]^2}$

La réaction ci-dessus est la somme des deux réactions :



de constantes d'équilibre respectives

$$K_1 = \frac{[Cu^+]^2}{[Cu^{2+}]} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{1}{[Cu^+]^2 [Cl^-]^2}$$

En écrivant qu'à l'équilibre le potentiel est donné par les deux couples Cu^{2+}/Cu^+ et Cu^+/Cu il vient :

$$K_1 = 10 \frac{0,15 - 0,53}{0,06} = 4,6 \cdot 10^{-7}$$

Comme d'autre part, il saute aux yeux que :

$$K_2 = \frac{1}{(K_3(CuCl))^2} = 10^{14} \quad \text{On déduit immédiatement :}$$

$$K = \frac{1}{[Cu^{2+}][Cl^-]^2} = K_1 K_2 = 4,6 \cdot 10^7$$

La réaction de formation de $CuCl$ est donc quasi quantitative.

La constante K est une constante de précipitation applicable dès que, à l'équilibre, coexistent les espèces Cu^+ et $CuCl$.

La présence des Cl^- a stabilisé le $Cu(I)$, instable en solution.

Comme, par ailleurs on avait mis au départ des quantités stoechiométriques de Cu^{2+} et de Cl^- , il vient :

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{Cl}^-] \quad \text{d'où dans la constante } K :$$

$$\frac{1}{4 [\text{Cu}^{2+}]^3} = K \quad \text{d'où}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Cu}^+] = 2,85 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$n(\text{CuCl}) = 0,1965 \text{ mole}$$

On pouvait aussi l'obtenir par $K_s(\text{CuCl})$

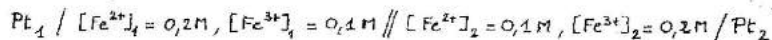
De K_1 on tire $[\text{Cu}^+]$:

Le bilan des Cl^- donne :

Et il n'est rien arrivé aux SO_4^{2-} ni aux Na^+ .

206

On constitue la pile de concentration suivante :



Chaque compartiment a un volume égal à un litre.

- ① Déterminer sa polarité et sa force électromotrice E .
- ② Indiquer clairement, sur un schéma, ce qui se passe si on relie les deux électrodes de platine par un fil conducteur.
- ③ Quelles sont les concentrations, à l'équilibre, dans chaque compartiment ?
- ④ Quelle est la quantité totale d'électricité débitée par la pile entre l'instant où on relie les deux bornes et l'équilibre ?

On donne la valeur du Faraday : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C}$.

Solution

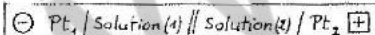
① Le potentiel de l'électrode Pt_1 par rapport à la solution du compartiment (1) est :

$$\pi_1 = \pi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_1}{[\text{Fe}^{2+}]_1} = \pi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ (Volt)}$$

Le potentiel de l'électrode Pt_2 par rapport à la solution du compartiment (2) est :

$$\pi_2 = \pi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_2}{[\text{Fe}^{2+}]_2} = \pi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ (Volt)}$$

On peut donc symboliser les poles de la pile par :



Sa force électromotrice E est :

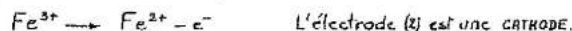
$$E = \pi_2 - \pi_1 = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ Volt}$$

② La pile débite.

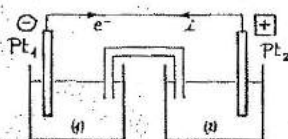
À l'électrode (1) il se produit la réaction d'oxydation :



À l'électrode (2), il se produit la réaction de réduction :



On peut schématiser le fonctionnement de la pile par :



Quand la pile débite on tend vers l'égalisation des concentrations.

③ À l'équilibre, on a $\pi_1 = \pi_2$ soit :

$$\frac{[\text{Fe}^{3+}]_1^{eq}}{[\text{Fe}^{2+}]_1^{eq}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_2^{eq}}{[\text{Fe}^{2+}]_2^{eq}}$$

On a d'autre part, à cause de la conservation du fer :

$$[\text{Fe}^{3+}]_1^{eq} + [\text{Fe}^{2+}]_1^{eq} = [\text{Fe}^{3+}]_2^{eq} + [\text{Fe}^{2+}]_2^{eq} = 0,3 \text{ M}$$

Il vient donc, finalement :

$$[\text{Fe}^{3+}]_1^{eq} = [\text{Fe}^{2+}]_1^{eq} = [\text{Fe}^{3+}]_2^{eq} = [\text{Fe}^{2+}]_2^{eq} = 0,15 \text{ M}$$

④ Pendant que la pile débitait, il est donc passé 0,05 mole d'électrons dans le conducteur. La quantité d'électricité débitée est donc

$$q = 0,05 \mathcal{F} = 4825 \text{ Coulombs.}$$

À l'équilibre, la f.e.m. E est nulle. La pile est "usée".

Si on avait obtenu l'état d'équilibre en mélangeant les deux compartiments, on aurait obtenu 0,075 M à cause de la dilution.

207

On donne :

$$\pi_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = 1,83 \text{ Volt à pH} = 0$$

$$\pi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,23 \text{ Volt à pH} = 0$$

$$pK_{S_1}(\text{Co}(\text{OH})_2) = 40,2$$

$$pK_{S_2}(\text{Co}(\text{OH})_3) = 14,4$$

$$pK_{C_1}(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}) = 35$$

$$pK_{C_2}(\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}) = 4,6$$

$$pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

En supposant que n'intervient éventuellement que les espèces mentionnées ci-dessus :

① Discuter, selon le pH, de la stabilité de $\text{Co}(\text{III})$ dans l'eau.

② Qu'en est-il dans NH_3 5 M ?

Solution

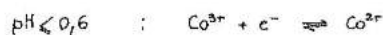
① On peut utiliser les diagrammes π/pH des systèmes du Cobalt $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$ et de l'eau $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Traçons les sur le même diagramme en prenant, pour simplifier, des concentrations d'espèces dissoutes égales à 1.

Système Co(III)/Co(II)

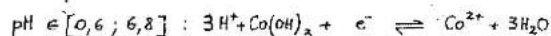
On peut tracer les domaines de prédominance des espèces en fonction du pH

pH	0	0,6	6,8	14
Co(III)	Co ³⁺		Co(OH) ₃ ↓	
Co(II)		Co ²⁺		Co(OH) ₂ ↓

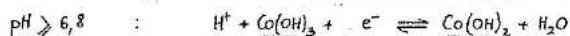
Dans les trois domaines considérés on a :



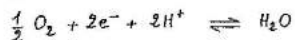
$$\pi = 1,83 \text{ Volt}$$



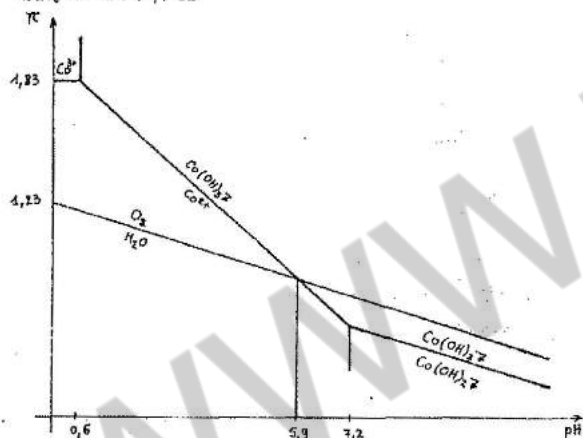
$$\pi = 1,94 - 0,18 \text{ pH}$$



$$\pi = 1,12 - 0,06 \text{ pH}$$

Système O₂/H₂O

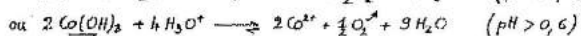
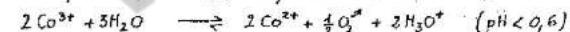
$$\pi = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

Diagramme π/pH 

Conséquence

Si les systèmes Red/Ox concernés sont rapides :

Pour $\text{pH} < 5,9$ Co(III) oxyde l'eau selon



Pour $\text{pH} > 5,9$ Co(III) stable dans l'eau sous la forme Co(OH)₃

En effet, en prenant $[\text{Co}^{3+}] = 1\text{M}$ la précipitation de Co(OH)₃ est atteinte pour $\text{pH} = 0,6$ même raisonnement pour Co(OH)₂

On peut obtenir les valeurs 1,94 et 1,12 en écrivant la continuité du potentiel en $\text{pH} = 0,6$ et 6,8

La droite d'équation

$$\pi = 1,94 - 0,18 \text{ pH}$$

coupe la droite d'équation

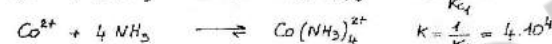
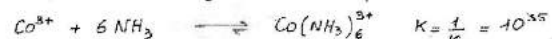
$$\pi = 1,23 - 0,06 \text{ pH}$$

en $\text{pH} = 5,9$

En effet, pour $\text{pH} < 5,9$

$$\pi(\text{Co(III)/Co(II)}) > \pi(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$$

② Dans une solution aqueuse d'ammoniac il y a formation des complexes $\text{Co(NH}_3)_6^{3+}$ et $\text{Co(NH}_3)_4^{2+}$ selon les réactions :



Si la concentration de NH₃ libre est assez grande, on n'a alors pratiquement plus de Co³⁺ libre ni de Co²⁺ libre

$$\text{en effet : } \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co(NH}_3)_6^{3+}]} = \frac{10^{-35}}{[\text{NH}_3]^6} \ll 1$$

$$\text{et : } \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Co(NH}_3)_4^{2+}]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5}}{[\text{NH}_3]^4} \ll 1$$

Le potentiel du système Co(III)/Co(II) s'écrit :

$$\begin{aligned} \pi &= 1,83 + 0,06 \log \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \\ &= 1,83 + 0,06 \log \frac{[\text{Co(NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co(NH}_3)_4^{2+}]} \frac{K_{c1}}{K_{c2}} [\text{NH}_3]^{-2} \\ &= 1,83 - 0,06(\text{p}K_{c1} - \text{p}K_{c2}) + 0,12 \text{pNH}_3 + 0,06 \log \frac{[\text{Co(NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co(NH}_3)_4^{2+}]} \\ &= \pi^{10} + 0,06 \log \frac{[\text{Co(NH}_3)_6^{3+}]}{[\text{Co(NH}_3)_4^{2+}]} \end{aligned}$$

où π^{10} est le potentiel normal apparent du couple Co(III)/Co(II) dans NH₃ aqueux.

On a $\pi^{10} = 1,83 - 0,06(\text{p}K_{c1} - \text{p}K_{c2}) + 0,12 \text{pNH}_3$

ce qui donne, si on considère que $\text{pNH}_3 = -\log 5 = -0,7$

$$\pi^{10} = -0,08 \text{ Volt.}$$

Si on s'intéresse maintenant au couple O₂/H₂O dans une solution aqueuse de NH₃ 5 M, où le pH est donné par $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(9,2) + \frac{1}{2} \log 5 = 11,95$, son potentiel normal apparent est $\pi^{10} = 1,23 - 0,06 \times 11,95$ soit

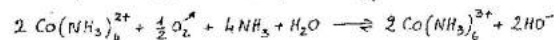
$$\pi^{10} = +0,51 \text{ Volt}$$

Conclusion :

Le couple O₂/H₂O est plus oxydant que le couple du cobalt Co(III)/Co(II) dans NH₃ 5 N.

Le cobalt Co(III) est stable

De plus, π^{10} étant nettement plus élevée que π^{10} , il sera facile d'oxyder Co(II) en Co(III) par l'oxygène de l'air selon :



Ceci est en particulier vrai dans NH₃ 5 M.

Dans NH₃ 5 M le couple Co(III)/Co(II) peut être considéré comme étant le couple $\text{Co(NH}_3)_6^{3+} / \text{Co(NH}_3)_4^{2+}$

Si on n'a pas mis trop de cobalt, la concentration de NH₃ reste constante

(voir pH d'une base faible)

Remarque : On pourra vérifier, à titre d'exercice, que dans ces conditions les hydroxydes Co(OH)₃ et Co(OH)₂ ne se forment pas (les K_s ne sont pas atteints).

208

On connaît principalement quatre états d'oxydation du Brome : les états $Br(-I)$, $Br(0)$, $Br(I)$ et $Br(V)$ à propos desquels on donne les renseignements suivants :

Système	Br_2/Br^-	$HBrO/Br_2$	$HBrO_3/Br_2$
π° à pH=0	1,40 Volt	1,60 Volt	1,50 Volt

$$HBrO_3/BrO_3^- : pK_{A_1} = 0,7 \quad ; \quad HBrO/BrO^- : pK_{A_2} = 8,6$$

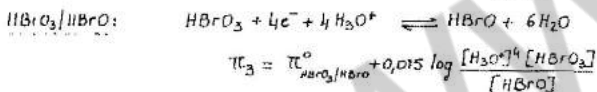
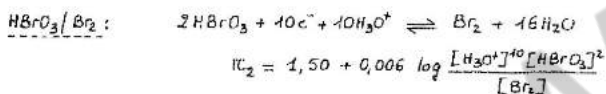
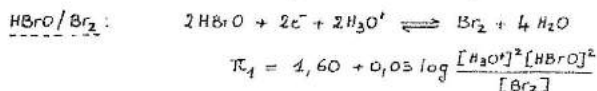
- Calculer le potentiel normal π° à pH=0 du couple $HBrO_3/HBrO$.
- Tracer, sur un même diagramme, les potentiels normaux apparents des systèmes $Br(I)/Br(0)$ et $Br(V)/Br(I)$ en fonction du pH.

En déduire ce qui arrive à $Br(I)$ en solution aqueuse, suivant le pH.

- Pour des raisons cinétiques on est en fait tenu de n'envisager, en solution, que les systèmes $Br(I)/Br(0)$ et $Br(0)/Br(-I)$. Tracer le diagramme π/pH des systèmes du Brome pour une concentration totale de Brome en solution égale à $2,40 \cdot 10^{-4} M$.
- Application : On met, en solution dans un litre d'eau tamponné à pH=8, 0,1 mole de dibrome Br_2 . Calculer les concentrations des espèces présentes à l'équilibre ainsi que le potentiel pris, par une électrode de platine plongée dans la solution, par rapport à une E.N.H.

Solution

- Ecrivons la loi de Nernst pour chacun des systèmes.



Dans un mélange des trois espèces Red/Ox en équilibre en solution on a : $\pi = \pi_1 = \pi_2 = \pi_3$

On peut donc par exemple écrire :

$$\pi = \pi_2 = \frac{2\pi_1 + 8\pi_3}{10}$$

Ceci donne, après simplification :

$$10 \times 1,50 = 2 \times 1,60 + 8 \pi^\circ_{HBrO_3/HBrO}$$

$$\text{soit } \pi^\circ_{HBrO_3/HBrO} = 1,475 \text{ Volt.}$$



On retrouve la fameuse

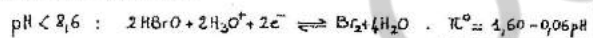
$$\text{"formule"} \quad \pi_2 = \frac{n_1 \pi_1 + n_2 \pi_3}{n_1 + n_2}$$

- On peut d'abord établir rapidement un tableau des domaines de prédominance des espèces suivant le pH.

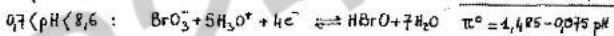
pH	0	0,7	8,6	14
$Br(V)$	$HBrO_3$		BrO_3^-	
$Br(I)$		$HBrO$		BrO^-

D'où les potentiels normaux apparents des divers couples suivant le pH :

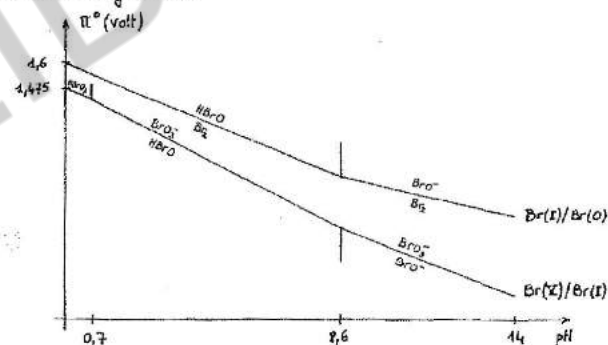
Couple $Br(I)/Br(0)$:



Couple $Br(V)/Br(I)$:



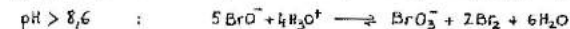
D'où le diagramme :



Interprétation :

Quel que soit le pH, $Br(I)$ se dismuté en $Br(V)$ et $Br(0)$.
En effet, quel que soit le pH, $\pi_{app}^{Br(I)/Br(0)} > \pi_{app}^{Br(V)/Br(I)}$

Suivant le pH on a trois écritures de la dismutation :



- Etudions d'abord les systèmes Red/Ox $Br(0)/Br(-I)$ et $Br(I)/Br(0)$ pour $pH < 8,6$

L'état d'oxydation I du brome est sous la forme $HBrO$

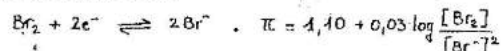
Les valeurs 1,34 ; 1,485 et 1,356 peuvent être obtenues en écrivant que les potentiels normaux apparents sont continus en $pH = 0,7$ et $pH = 8,6$.

En fait cette dismutation est lente d'où la question suivante ③.

(Remarque : en réalité la dismutation de $Br(I)$ devient rapide dès que la température devient notablement supérieure à $0^\circ C$.)

On a :

Système $\text{Br}(0)/\text{Br}(-I)$:



Cela donne, si on prend comme convention de frontière :

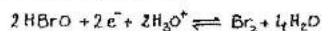
$$[\text{Br}_2] = \frac{1}{2} [\text{Br}^-], \text{ comme on a } 2[\text{Br}_2] + [\text{Br}^-] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

d'après l'énoncé : $[\text{Br}^-] = 10^{-4} \text{ M}$ et $[\text{Br}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Il vient donc :

$$\pi = 1,12 \text{ Volt}$$

Système $\text{Br}(I)/\text{Br}(0)$:



$$\pi = 1,60 + 0,03 \log \frac{[\text{HBrO}]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Br}_2]}$$

En prenant le même type de convention de frontière que

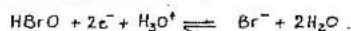
ci-dessus, soit : $[\text{Br}_2] = \frac{1}{2} [\text{HBrO}]$ il vient :

$$\pi = 1,58 - 0,06 \text{ pH}$$

Les droites d'équation $\pi = 1,42$ et $\pi = 1,58 - 0,06 \text{ pH}$

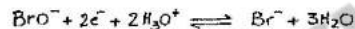
se coupent pour $\text{pH} = 7,7$. Pour $\text{pH} > 7,7$ le dibrome Br_2 se dismuté, on est donc tenu de ne considérer que le système global $\text{Br}(I)/\text{Br}(-I)$:

Système $\text{Br}(I)/\text{Br}(-I)$ pour pH compris entre 7,7 et 8,6



$$\pi = 1,35 - 0,03 \text{ pH}$$

Système $\text{Br}(I)/\text{Br}(-I)$ pour $\text{pH} > 8,6$



$$\pi = 1,61 - 0,06 \text{ pH}$$

(Remarque: La valeur 1,61 pouvait être obtenue par continuité du potentiel en $\text{pH} = 8,6$)

On pourrait aussi utiliser l'unicité du potentiel du

système $\text{Br}(I)/\text{Br}(-I)$. Il vient

$$\pi = 1,35 + 0,03 \log \frac{[\text{HBrO}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Br}^-]} \quad \text{ou}$$

$$\pi = \pi^0 + 0,03 \log \frac{[\text{BrO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Br}^-]}$$

En notant que $K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BrO}^-]}{[\text{HBrO}]}$, il vient par identification des deux expressions de π : $\pi^0 = 1,35 + 0,03 \text{ p}K_A = 1,61$.

Il est possible de prendre d'autres conventions de frontière, par exemple :

$$[\text{Br}_2] = [\text{Br}^-] \quad \text{ou}$$

$$[\text{Br}_2] = [\text{Br}^-]^2$$

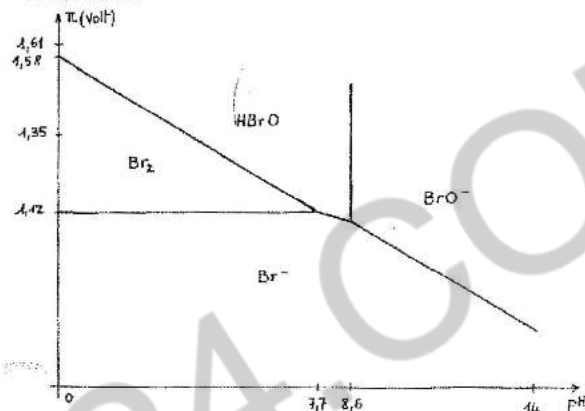
Ceci n'introduit que de faibles modifications dans le diagramme.

La valeur 1,35 peut être très facilement obtenue en disant que $\text{Br}(I)/\text{Br}(-I)$ étant le système red/ox global de $\text{Br}(I)/\text{Br}(0)$ et $\text{Br}(I)/\text{Br}(-I)$ on a :

$$\pi = \frac{1}{2} (1,42 + 1,58 - 0,06 \text{ pH}) = 1,35 - 0,03 \text{ pH}$$

Pour le couple $\text{Br}(I)/\text{Br}(-I)$ il n'y a pas de problème pour la convention de frontière, les coefficients stoechiométriques du brome sont égaux à un.

Diagramme :



(4) Comme on impose $\text{pH} = 8$, la dismutation du dibrome Br_2 se produit selon les deux réactions prépondérantes :

(aucune n'est négligeable devant l'autre)



Leur bilan s'écrit :

$$[\text{Br}^-] = [\text{BrO}^-] + [\text{HBrO}]$$

La conservation de l'élément Brome s'écrit :

$$2[\text{Br}_2] + [\text{HBrO}] + [\text{BrO}^-] + [\text{Br}^-] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

La constante d'acidité du couple HBrO/BrO^- étant

$$K_A = \frac{[\text{BrO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HBrO}]} = 10^{-8,6} \quad \text{avec } \text{pH} = 8$$

et la constante $K = \frac{[\text{Br}^-][\text{BrO}^-]}{[\text{Br}_2][\text{HO}^-]^2}$ étant égale à $1,17 \cdot 10^8$

On obtient, tous calculs effectués :

$$[\text{Br}_2] = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

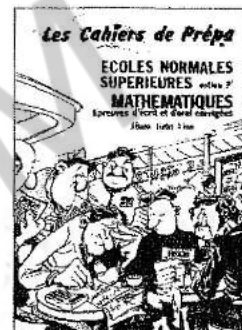
$$[\text{Br}^-] = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{BrO}^-] = 1,75 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{HBrO}] = 6,35 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 8$$

$$\pi = 1,11 \text{ Volt}$$



à $\text{pH} = 8$ on ne peut pas dire que HBrO prédomine devant BrO^-

en effet, la formation d'un Br^- correspond à l'apparition d'un BrO^- ou d'un HBrO .

On obtient facilement K en écrivant l'égalité des potentiels des systèmes $\text{Br}(I)/\text{Br}(0)$ et $\text{Br}(0)/\text{Br}(-I)$ il vient

$$K = \frac{K_A}{K_2} 10^{4,10 - 1,60}$$

209

① Etablir le diagramme π/pH des systèmes de l'Iode pour des concentrations d'espèces dissoutes égales à 1 M.

On donne : HIO_3 acide fort ; $\text{I}_2/\text{I}^- : \pi^0 = 0,60 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$; $\text{IO}_3^-/\text{I}_2 : \pi^0 = 1,20 \text{ V}$ à $\text{pH} = 0$.

Porter sur ce diagramme les domaines de prédominance des différentes espèces

② Application : réaction d'un acide fort HCl sur le mélange iodure-iodate.

On met dans un litre d'eau 10^{-4} mole de KIO_3 et 10^{-4} mole de KI puis 10^{-3} mole d' HCl . Calculer les concentrations à l'équilibre. Commenter.

(On suppose que l'iode moléculaire I_2 est soluble)

Solution

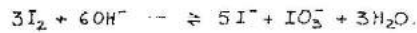
① Système I_2/I^- $\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$

$$\pi = 0,60 + 0,03 \log \frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} = 0,60 \text{ Volt}$$

Système IO_3^-/I_2 $2\text{IO}_3^- + 10e^- + 12\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$

$$\pi = 1,20 + 0,006 \log \frac{[\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]^{12}}{[\text{I}_2]} = 1,20 - 0,072 \text{ pH}$$

Les droites $\pi = 0,60 \text{ Volt}$ et $\pi = 1,20 - 0,072 \text{ pH}$ se coupent pour $\text{pH} = 8,33$, pH au delà duquel I_2 se dismute en Iodure et Iodate selon :

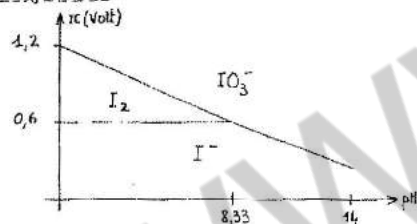


Nous n'envisagerons donc que le système global

Système IO_3^-/I^- $\text{IO}_3^- + 6e^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$

$$\pi = \pi_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^0 + 0,01 \log \frac{[\text{IO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]^6}{[\text{I}^-]} = 1,10 - 0,06 \text{ pH}$$

Diagramme :



② Il se produit la réaction :



On peut, en première approximation, la considérer comme quasi quantitative.

On peut donc poser, à l'équilibre :

$$\begin{aligned} [\text{I}_2] &= 5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ [\text{IO}_3^-] &= 0,1 - \frac{1}{3} [\text{I}_2] \approx 10^{-1} \text{ M} \\ [\text{I}^-] &= 0,1 - \frac{5}{3} [\text{I}_2] = 10^{-1} \text{ M} \end{aligned}$$

On a pris comme convention de frontière :

$[\text{I}_2] = [\text{I}^-] = 1 \text{ M}$, ce qui est suggéré par l'énoncé, puis :

$$[\text{IO}_3^-] = [\text{I}_2] = 1 \text{ M}$$

Convention de frontière $[\text{IO}_3^-] = [\text{I}^-] = 1 \text{ M}$

Calcul de $\pi_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^0 = 1,10 \text{ V}$.
Système global des deux systèmes précédents, voir exercice n° 208.

$\text{pH} > 8,33$ I_2 se dismute
 $\text{pH} < 8,33$ il y a amphotérisation d'un éventuel mélange IO_3^- , I^- .

La constante d'équilibre de cette réaction est

$$K = 10^{\frac{1,20 - 0,60 \times 5}{0,06}} = 10^{50}$$

On voit, au départ, 10^{-3} mole de H_3O^+ par litre. Il se forme donc, si la réaction est quasi quantitative, $\frac{1}{2} \cdot 10^{-3}$ mole d' I_2

De la constante $K = \frac{[\text{I}_2]^3}{[\text{IO}_3^-]^2 [\text{I}^-]^5 [\text{H}_3\text{O}^+]^6} = 10^{50}$, on tire

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,04 \cdot 10^{-9} \text{ M} \quad \text{soit} \quad \text{pH} \approx 9,0$$

Les hypothèses faites sont évidemment vérifiées.

Commentaire :

Les H_3O^+ versés dans le mélange iodure-iodate ont été quasi quantitativement transformés en I_2

Il suffirait de doser l'iode formé par du thiosulfate par exemple, pour connaître la concentration initiale de l'acide.

C'est le "fameux" dosage d'un acide par le mélange iodure-iodate.

210

On donne le potentiel normal à $\text{pH} = 0$ des systèmes du Mercure :

$$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+} : \pi_1^0 = 0,91 \text{ Volt} ; \text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{\text{liq}} : \pi_2^0 = 0,79 \text{ Volt}$$

Le produit de solubilité de l'oxyde mercurique HgO vaut $4 \cdot 10^{-26} = K_S$.

① Tracer le diagramme π/pH des systèmes du mercure pour une concentration totale en mercure dissous égale à 10^{-2} M.

② On met, dans un litre d'eau, à pH imposé égal à 4,0 à l'aide d'une solution tampon adéquate, $5 \cdot 10^{-3}$ mole de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ supposé totalement dissocié. Que se passe-t-il ?

Calculer les concentrations des espèces à l'équilibre et porter le point E représentatif de la solution sur le diagramme π/pH .

Solution

① Le produit de solubilité de HgO s'écrit : $K_S = [\text{Hg}^{2+}][\text{HO}^-]$

Si on prend, comme le suggère l'énoncé, $[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-11}$ le pH de précipitation de HgO est tel que $[\text{HO}^-] = 2 \cdot 10^{-16} \text{ M}$ soit

$$\text{pH} = 2,3$$

Nous distinguerons donc deux domaines de pH :

$\text{pH} < 2,3$

Couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{\text{liq}}$: $\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}_{\text{liq}}$

$$\pi = 0,79 + 0,03 \log [\text{Hg}_2^{2+}] = 0,72 \text{ Volt} \quad (*)$$

Couple $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$: $2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$

$$\pi = 0,91 + 0,03 \log \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]} = 0,84 \text{ Volt} \quad (**)$$

$\text{pH} > 2,3$

Couple $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_{\text{liq}}$: inchangé

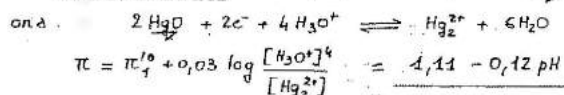
(*) En effet le mercure total dissous est sous forme Hg_2^{2+} et on a $2[\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$

(**) En effet, si on prend $[\text{Hg}^{2+}] = [\text{Hg}_2^{2+}]$ comme convention de frontière, sachant qu'on a : $[\text{Hg}^{2+}] + 2[\text{Hg}_2^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$ (mercure total dissous) il vient $[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{1}{3} \cdot 10^{-2} \text{ M}$ et $[\text{Hg}^{2+}] = \frac{1}{3} \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

3

Précipitation

Couple Hg^{2+}/Hg_2^{2+} | Hg (II) est sous forme HgO

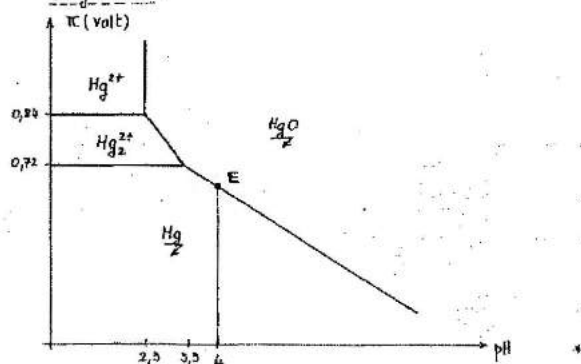


La droite $\pi = 0,72$ et la droite $\pi = 1,11 - 0,12 \text{ pH}$ se coupent en $\text{pH} = 3,3$, valeur au delà de laquelle il faut étudier le système global:

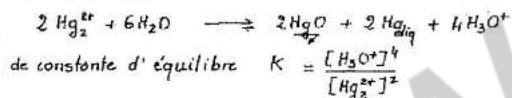
Couple HgO/Hg_{liq} : $HgO + 2e^- + 2H_3O^+ \rightleftharpoons Hg_{liq} + 3H_2O$

$$\pi = \pi^0 + 0,03 \log [H_3O^+]^2 = 0,92 - 0,06 \text{ pH}$$

Diagramme:



② A $\text{pH} = 4$, Hg_2^{2+} se dismuté selon la réaction:



à $\text{pH} = 4$ imposé, cela donne

$$[Hg_2^{2+}] = \sqrt{\frac{10^{-16}}{K}} \text{ soit } [Hg_2^{2+}] = 3,98 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

On peut, d'autre part, calculer $[Hg^{2+}]$ par K_s :

$$[Hg^{2+}] = \frac{K_s}{[H_3O^+]^2} \text{ soit } [Hg^{2+}] = 3,98 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

On peut alors calculer π par différentes méthodes, par exemple par:

$$\pi = \frac{1}{2} \left[0,91 + 0,03 \log \frac{[Hg^{2+}]^2}{[Hg_2^{2+}]} + 0,79 + 0,03 \log [Hg_2^{2+}] \right]$$

$$\text{soit } \pi \approx 0,68 \text{ Volt}$$

On est sur la droite $\pi = 0,92 - 0,06 \text{ pH}$ d'où le point E sur le diagramme.

Ce résultat peut être obtenu par continuité avec les mêmes conventions de frontière que précédemment.

On trouve $\pi_1^0 = 1,04$ Volt.

Le calcul de K est est
on a

$$K = \frac{K_s^4}{K_s^2} \cdot 10^{\frac{0,91 - 0,79}{0,03}}$$

$$\text{soit } K = 6,3 \cdot 10^{-2}$$

On pouvait aussi obtenir Hg^{2+} par la constante d'équilibre de $2Hg^{2+} \rightleftharpoons 2Hg^{2+} + 2Hg_{liq}$
soit: $\frac{[Hg_{liq}]^2}{[Hg^{2+}]^2} = 10^{\frac{0,91 - 0,79}{0,03}} = 10^4$

301

On dispose de 960 ml d'une solution aqueuse contenant 66,2 g de Nitrate de Plomb.

On ajoute à cette solution, 40 ml d'HCl 10M.

- ① Sachant que, dans le mélange obtenu, la solubilité du Chlorure de Plomb est égale à 1 gramme dans 100 ml, calculer la masse de Chlorure de Plomb précipité à l'équilibre.
- ② Calculer le produit de solubilité du Chlorure de Plomb.

On supposera qu'il n'y a pas eu de contraction de volume au cours de l'addition d'HCl

On donne les masses atomiques: Pb: 207; N: 14; O: 16; Cl: 35,5.

Solution

- ① Dans le mélange, on a mis: $\frac{66,2}{331} = 0,2$ mole de $Pb(NO_3)_2$
et $\frac{40 \times 10}{1000} = 0,4$ mole d'HCl

Dans le litre de solution obtenue, la solubilité de $PbCl_2$ est égale à 10 g. ($1g/100ml \Rightarrow 10g/l$)

La quantité totale de Chlorure de Plomb, présent sous forme solide ou dissoute, est égale à 0,2 mole soit $0,2 \times 278 = 55,6$ g.

La masse de $PbCl_2$ précipité est donc:

$$m_{PbCl_2} = 55,6 - 10 = 45,6 \text{ g.}$$

- ② Dans un litre de mélange on a 10 g de Chlorure de Plomb dissous soit $\frac{10}{278} = 3,6 \cdot 10^{-2}$ mole.

Comme les quantités introduites de Pb^{2+} et Cl^- sont stœchiométriques on a:

$$[Pb^{2+}] = \frac{1}{2} [Cl^-]$$

$$\text{d'où } [Pb^{2+}] = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ M et } [Cl^-] = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{d'où } K_{sp} \frac{PbCl_2}{} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 1,86 \cdot 10^{-4}$$

Pb^{2+} et Cl^- sont dans les proportions stœchiométriques de la précipitation $Pb^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons PbCl_2$

On pouvait aussi dire que tout se passe comme si on avait mis un excès de $PbCl_2$ précipité dans l'eau; la réaction prépondérante est $PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Cl^-$
On a donc, à l'équilibre $[Pb^{2+}] = \frac{1}{2} [Cl^-]$.

302

On met, en solution aqueuse dans 0,5 litre d'eau, $5 \cdot 10^{-4}$ mole de Chlorure de Magnésium et 10^{-2} mole d'ammoniac.

① Calculer les concentrations des espèces dissoutes à l'équilibre ainsi que le pourcentage de $Mg(OH)_2$ précipité sous forme d'hydroxyde.

② Combien de mole de Chlorure d'ammonium faut-il rajouter à la solution précédente pour que le précipité disparaisse ?

On donne $K_S(Mg(OH)_2) = 10^{-14}$, $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,25$.

Solution

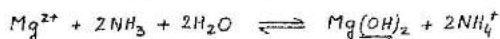
① En solution aqueuse, NH_3 réagit sur l'eau selon :



Les HO^- formés peuvent rendre le pH assez élevé pour que l'hydroxyde de magnésium précipite selon :



Le bilan de ce phénomène peut se traduire par la réaction :



Si on appelle α le nombre de mole d'hydroxyde formé par litre de solution, on a :

$$[Mg^{2+}] = 10^{-3} - \alpha$$

$$[NH_4^+] = 2\alpha$$

$$[NH_3] = 2(10^{-2} - \alpha)$$

Il vient donc l'équation $\frac{\alpha^2}{(10^{-2}-\alpha)^2(10^{-2}-\alpha)} = K$

La résolution de cette équation donne $\alpha = 7,76 \cdot 10^{-4}$

$$\text{Soit : } [Mg^{2+}] = 2,24 \cdot 10^{-4} M$$

$$[NH_4^+] = 1,55 \cdot 10^{-3} M$$

$$[NH_3] = 1,845 \cdot 10^{-2} M$$

$$pH = 9,25 + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 10,33$$

$$\text{Pourcentage de } Mg(OH)_2 \text{ précipité} = \frac{\alpha}{10^{-3}} = 77,6\%$$

② Quand $Mg(OH)_2$ a totalement disparu on a, à la limite :

$$[Mg^{2+}] = 10^{-3} M \text{ d'où } [HO^-] = \sqrt{\frac{K_S}{[Mg^{2+}]}} = 10^{-4} M \text{ soit } pH = 10$$

Si on a alors versé 2n mole de NH_4Cl par litre de solution, on a :

$$[NH_3] = 2 \cdot 10^{-2} M, [NH_4^+] = 2n \text{ et } pH = 10$$

Comme $pH = pK_A + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$, on obtient

$$n = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

La constante d'équilibre K de cette réaction vaut :

$$K = \frac{K_A^2}{K_S} = 31,6$$

Le calcul, conduit en négligeant α devant 10^{-2} conduit à :

$$[Mg^{2+}] = 2,40 \cdot 10^{-4} M$$

$$[NH_4^+] = 1,6 \cdot 10^{-3} M$$

$$[NH_3] = 1,84 \cdot 10^{-2} M$$

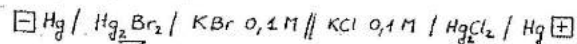
$$pH = 10,31$$

$$\text{Pourcentage } Z = 80\%$$

La redissolution de $Mg(OH)_2$ a reformé la totalité des NH_3 initiaux ($2 \cdot 10^{-2}$ dans 1 litre). Les NH_4^+ ajoutés servent à tamponner la solution à $pH=10$.

303

On réalise la pile suivante à 25°C :



Sa force électromotrice E est égale à 0,127 Volt.

Le Potentiel normal du couple Hg_2^{2+}/Hg est égal à $\pi^0 = 0,80$ Volt.

Sachant que le potentiel d'une nappe de mercure mise en contact avec une solution de KCl molaire saturée en calomel Hg_2Cl_2 est égal à 0,275 Volt par rapport à l'E.N.H, calculer les produits de solubilité K_S de Hg_2Cl_2 et K'_S de Hg_2Br_2 .

Solution

Calculons d'abord K_S

Dans une solution de KCl 1 M saturée en calomel on a :

$$[Cl^-] = 1 M \text{ et } K_S = [Hg_2^{2+}][Cl^-]^2$$

$$\text{on a donc } [Hg_2^{2+}] = K_S$$

On peut donc écrire :

$$\pi = 0,275 = \pi^0 + 0,03 \log [Hg_2^{2+}] = 0,80 + 0,03 \log K_S$$

$$\text{soit : } K_S(Hg_2Cl_2) = 3,16 \cdot 10^{-12}$$

Calculons K'_S en utilisant les renseignements fournis par la pile.

$$\text{On a : } \pi_{\oplus} = \pi^0 + 0,03 \log \frac{K_S}{[0,1]^2}$$

$$\pi_{\ominus} = \pi^0 + 0,03 \log \frac{K'_S}{[0,1]^2}$$

On peut donc écrire : $E = \pi_{\oplus} - \pi_{\ominus}$ soit

$$E = 0,127 = 0,03 \log \frac{K_S}{K'_S} \text{ soit :}$$

$$K'_S(Hg_2Br_2) = 1,85 \cdot 10^{-22}$$

En effet K_S est assez petit devant 1 pour que les Cl^- libérés par le calomel soient négligeables devant ceux déjà présents.

K_S et K'_S sont assez petits devant 1 pour que l'approximation ci-dessus s'applique encore. On a donc $[Cl^-] \approx 0,1 M$ et $[Br^-] = 0,1 M$

304

Etudier la solubilité de l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$ en fonction du pH

On donne $K_{S1} = [Zn^{2+}][HO^-]^2 = 10^{-17}$ et $K_{S2} = [ZnO_2^{2-}][H_3O^+]^2 = 10^{-23}$.

Solution

Il s'agit d'étudier la solubilité S du zinc à l'état d'oxydation (II) en fonction du pH. On pourra tracer les courbes

$$S = f(pH) \text{ et } \log S = g(pH)$$

La solubilité S peut s'écrire : $S = [Zn^{2+}] + [ZnO_2^{2-}]$
 Dans la mesure où la solution est en équilibre avec l'hydroxyde précipité, il vient :

$$S = \frac{K_{S1}}{[HO^-]^2} + \frac{K_{S2}}{[H_3O^+]^2} = \frac{K_{S1}}{K_E^2} [H_3O^+]^2 + \frac{K_{S2}}{[H_3O^+]^2}$$

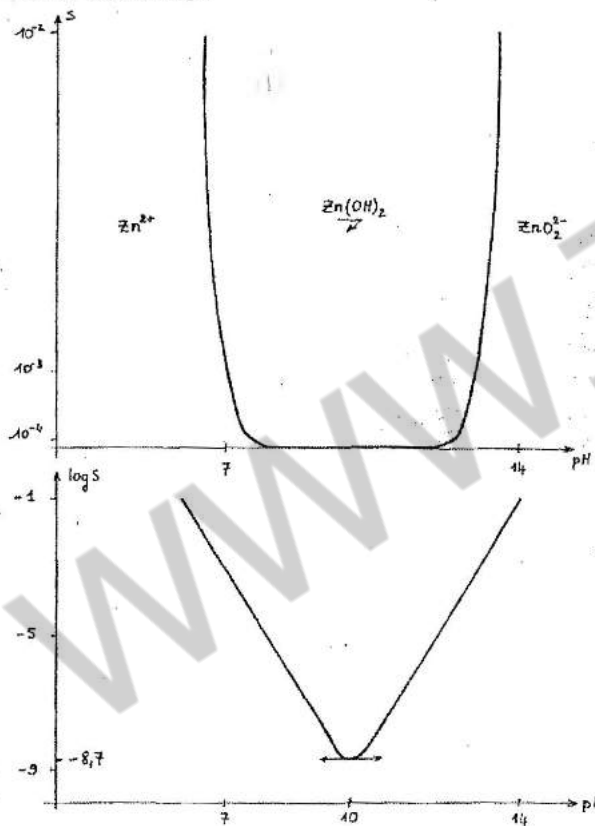
Pour tracer commodément les courbes demandées on peut distinguer trois domaines de pH :

pH < 9,5 $S = \frac{K_{S1}}{K_E^2} [H_3O^+]^2 = 10^{11} [H_3O^+]^2$
 soit $\log S = 11 - 2pH$

pH > 10,5 $S = \frac{K_{S2}}{[H_3O^+]^2} = \frac{10^{-29}}{[H_3O^+]^2}$
 soit $\log S = -29 + 2pH$

pH ∈ [9,5 ; 10,5] $S = 10^{11} [H_3O^+]^2 + \frac{10^{-29}}{[H_3O^+]^2}$

D'où les courbes :



Quand $pH < 9,5$ on a $[ZnO_2^{2-}] < 10^{-2} [Zn^{2+}]$.

Quand $pH > 10,5$ on a $[Zn^{2+}] < 10^{-2} [ZnO_2^{2-}]$

Dans l'intervalle $[9,5 ; 10,5]$ on ne peut négliger un terme de la solubilité devant l'autre

La courbe $\log S = g(pH)$ est plus exploitable que la courbe $S = f(pH)$

Le minimum de S est obtenu pour : $10^{11} [H_3O^+]^2 = \frac{10^{-29}}{[H_3O^+]^2}$

On obtient : $S_{min} = 2 \cdot 10^{-9} M$

305

- On met, dans 100 ml d'eau pure, un large excès d'hydroxyde ferreux. Calculer le pH et les concentrations des espèces dissoutes à l'équilibre
- On procède de même avec de l'hydroxyde ferrique. Même question.
- On mélange les deux solutions précédentes. Même question en supposant que les excès d'hydroxyde ferreux et ferrique étaient suffisants pour qu'il en reste encore à l'état précipité.

On donne : $K_{S1} (Fe(OH)_2) = 10^{-15}$ et $K_{S2} (Fe(OH)_3) = 10^{-36}$

Solution

① A l'équilibre, les ions Fe^{2+} et HO^- présents en solution, proviennent de la réaction prépondérante :



On a donc $[Fe^{2+}] = \frac{1}{2} [HO^-]$ avec $K_{S1} = [Fe^{2+}][HO^-]^2$

On obtient :

$$\begin{aligned} [Fe^{2+}] &= 6,3 \cdot 10^{-6} M \\ [HO^-] &= 1,26 \cdot 10^{-5} M \\ pH &= 9,1 \end{aligned}$$

② Le même raisonnement que ci-dessus conduirait avec l'hydroxyde ferrique à $pH = 5,12$. Ce résultat est aberrant puisqu'il suppose que la dissolution partielle de $Fe(OH)_3$ dans l'eau fait diminuer le pH

Il faut tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau.

On a donc conjointement :



Le bilan en HO^- de ces deux réactions s'écrit :

$$[HO^-] = [H_3O^+] + 3[Fe^{3+}] \text{ soit :}$$

$$[HO^-]^4 = K_E [H_3O^+]^2 + 3K_{S2} \text{ ce qui donne}$$

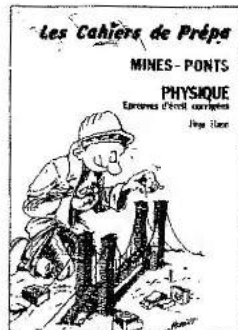
$$\begin{aligned} [HO^-] &= 10^{-7} M \\ [Fe^{3+}] &= 10^{-15} M \\ pH &= 7,0 \end{aligned}$$

③ Dans une solution aqueuse où il existe les deux hydroxydes précipités, la réaction prépondérante formant le plus d'ions HO^- est :



On a donc : $[Fe^{2+}] = 6,3 \cdot 10^{-6} M ; [Fe^{3+}] = 5 \cdot 10^{-22} M$
 $[HO^-] = 1,26 \cdot 10^{-5} M ; pH = 9,1$

On néglige ici les ions HO^- provenant de $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$



En fait, $Fe(OH)_3$ n'est pas assez dissocié pour libérer assez d'ions HO^- pour modifier le pH de l'eau pure

Mélanger les deux solutions a provoqué une réprécipitation partielle de l'hydroxyde $Fe(OH)_3$ par effet d'ion commun.

306

Est-il possible de redissoudre totalement 0,1 mole de CaCO_3 solide mis en suspension dans un litre d'eau, par barbotage de CO_2 ?

On donne : $K_s(\text{CaCO}_3) = 5 \cdot 10^{-9}$

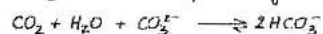
$pK_{A1}(\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; $pK_{A2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,2$

Solubilité de CO_2 moléculaire : $S = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1}$

Solution

Il suffit, pour que CaCO_3 soit redissous, que $[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$ c'est à dire que $[\text{CO}_3^{2-}] \leq \frac{K_s}{[\text{Ca}^{2+}]} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$.

Le seul moyen dont on dispose pour consommer les ions carbonate CO_3^{2-} est de les faire réagir sur CO_2 aqueux selon :



Si on atteint $[\text{CO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, cela signifie qu'on aura transformé la quasi totalité des carbonates CO_3^{2-} en hydrogène-carbonate HCO_3^- . On aura donc :

$$[\text{HCO}_3^-] \approx 0,2 \text{ M}$$

Le calcul du pH est alors aisé et on a :

$$\text{pH} = pK_{A2} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 3,6$$

On devra donc avoir, à l'équilibre, une concentration de CO_2 telle que :

$$\text{pH} = 3,6 = 6,4 + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} \quad \text{soit :}$$

$$[\text{CO}_2] = 1,26 \cdot 10^2 \text{ M}$$

Ce résultat est incompatible avec la solubilité moléculaire de CO_2 annoncée dans l'énoncé.

On pourrait s'intéresser à la quantité maximale de CaCO_3 que le barbotage de CO_2 pourrait redissoudre par litre d'eau

Si on appelle x cette quantité on a :

$$[\text{Ca}^{2+}] = x \quad \text{et} \quad [\text{HCO}_3^-] = 2x \quad \text{avec}$$

$$[\text{CO}_2] = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad \text{et} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_s}{x}$$

Il vient donc

$$\text{pH} = 6,4 + \log \frac{2x}{1,4 \cdot 10^{-2}} = 10,2 + \log \frac{K_s}{2x^2}$$

Cette équation en x donne

$$x = 6,81 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

Même des gaz très solubles dans l'eau ont rarement une solubilité de l'ordre de 10^2 mol.l^{-1} ...

C'est par ces réactions acide base que l'eau de pluie chargée en dioxyde de carbone dissout les roches calcaires.

307

A une solution contenant initialement $10^{-2} \text{ mole par litre}$ de nitrate d'Aluminium et 1 mole par litre d'oxalate de potassium on ajoute petit à petit de la soude concentrée.

A quel pH l'hydroxyde Al(OH)_3 précipite-t-il ?

On donne : Al(OH)_3 : $K_s = 4 \cdot 10^{-34}$

$\text{Al(C}_2\text{O}_4\text{)}^+$: $pK_1 = 7,3$; $\text{Al(C}_2\text{O}_4\text{)}_2^-$: $pK_2 = 4,9$; $\text{Al(C}_2\text{O}_4\text{)}_3^{3-}$: $pK_3 = 1,4$.

Solution

À tout instant, l'excès d'oxalate étant très important, on a en solution : $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \approx 1 \text{ M}$.

On peut écrire la conservation de Al (III) :

$$[\text{Al}^{3+}] + [\text{Al(C}_2\text{O}_4\text{)}^+] + [\text{Al(C}_2\text{O}_4\text{)}_2^-] + [\text{Al(C}_2\text{O}_4\text{)}_3^{3-}] = 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{soit : } [\text{Al}^{3+}] \left(1 + \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_1} + \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3}{K_1 K_2 K_3} \right) = 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{On obtient : } [\text{Al}^{3+}] = 2,42 \cdot 10^{-16} \text{ M}$$

On peut alors calculer le pH de début de précipitation

$$\text{par : } K_s = [\text{Al}^{3+}][\text{HO}^-]^3 \quad \text{soit} \quad [\text{HO}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s}{[\text{Al}^{3+}]}}$$

$$\text{On obtient : } [\text{HO}^-] = 1,18 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad \text{soit :}$$

$$\text{pH} = 8,1$$

En effet, la formation éventuelle de $10^{-2} \text{ mole par litre}$ de $\text{Al(C}_2\text{O}_4\text{)}_3^{3-}$ consomme au maximum $3 \cdot 10^{-2} \text{ mole par litre}$ d'ions oxalate ; chiffre petit devant 1.

308

On donne : $\text{Ag(CN)}_2^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{CN}^-$ $K_1 = 2 \cdot 10^{-21}$

$\text{AgCN} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{CN}^-$ $K_s = 1,26 \cdot 10^{-16}$

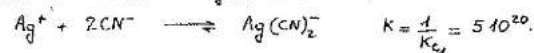
$\text{Ag(NH}_3\text{)}_2^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ $K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$

On ajoute petit à petit une solution de nitrate d'Argent molaire à un litre d'une solution contenant initialement 0,2 mole de CN^- et 0,5 mole de NH_3 .

A partir de quelle quantité de AgNO_3 versé le précipité d' AgCN apparaît-il ?

Solution

La réaction prépondérante se produisant au cours de l'addition de nitrate d'Argent est :



On peut donc supposer qu'au moment où apparaît le précipité de cyanure d'Argent AgCN on a $[\text{Ag(CN)}_2^-] \approx \frac{0,1}{1,1} \text{ M}$

en écrivant $\frac{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2}{[\text{Ag(CN)}_2^-]} = K_1$ on obtient :

$$[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2 = 1,82 \cdot 10^{-22}$$

La formation du complexe $\text{Ag(NH}_3\text{)}_2^+$ est nettement moins quantitative que celle du complexe Ag(CN)_2^- ; d'autre part, tant qu'il reste une quantité notable de CN^- libre, AgCN ne se forme pas à cause de : $\text{AgCN} + \text{CN}^- \rightarrow \text{Ag(CN)}_2^-$

Au moment de la précipitation du cyanure d'Argent, le produit de solubilité est atteint et on a :

$$[Ag^+][CN^-] = 1,26 \cdot 10^{-16}$$

En comparant ces deux relations, il vient :

$$[CN^-] = 1,44 \cdot 10^{-6} M$$

On obtient alors :

$$[Ag^+] = 8,73 \cdot 10^{-11} M$$

On peut alors calculer la concentration de l'ion $Ag(NH_3)_2^+$ par :

$$[Ag(NH_3)_2^+] = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{K_c} = 2,86 \cdot 10^{-4} M$$

Pour obtenir la quantité de nitrate d'Argent versé en mole, il suffit d'écrire le bilan en $Ag(I)$:

$$n = [Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+] + [Ag(CN)_2^-]$$

Soit $n = 0,1 \text{ mole}$

On peut poser $[NH_3] \approx 0,5 M$ puisqu'il s'est formé très peu de complexe $Ag(NH_3)_2^+$

309

La solubilité d' $AgBr$ dans l'eau pure est égale à $5 \cdot 10^{-7}$ mole par litre. Calculer la solubilité d' $AgBr$ dans une solution aqueuse de permanganate de potassium, initialement décimolaire, tamponnée à $pH = 0$. Calculer les concentrations des autres espèces solubles quand l'équilibre est atteint. On donne : MnO_4^-/Mn^{2+} , $\pi_1^0 = 1,5$ Volt à $pH = 0$; Br_2/Br^- , $\pi_2^0 = 1,1$ Volt.

Solution

La dissolution de $AgBr$ ne peut être due qu'à l'oxydation des ions Br^- en Br_2 par les ions MnO_4^- selon la réaction prépondérante :



La constante d'équilibre de cette réaction est $K = 2,1 \cdot 10^{-30}$ (En effet la solubilité de $AgBr$ dans l'eau pure où on a $[Ag^+] = [Br^-]$ permet de calculer $K_s = 2,5 \cdot 10^{-13}$)

À l'équilibre, si on appelle s la solubilité cherchée :

$$s = [Ag^+] = 5[Mn^{2+}] = 2[Br_2]$$

avec $[MnO_4^-] = 0,1 M$

Il vient donc à $pH = 0$: $\frac{s}{5} \cdot s^5 \cdot \left(\frac{s}{2}\right)^2 = 0,1 K$

soit : $s = 3,65 \cdot 10^{-4} M$

d'où $[Mn^{2+}] = 7,3 \cdot 10^{-5} M$ et $[Br_2] = 1,82 \cdot 10^{-4} M$

$$[Br^-] = \frac{K_s}{[Ag^+]} = 6,86 \cdot 10^{-10} M$$

On néglige les ions Ag^+ dus à $AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$

$$\text{On a } K = K_s^5 \cdot 10^{\frac{1,50 - 1,10}{0,06} \times 5} = K_s^5 \cdot 2,15 \cdot 10^{33}$$

La réaction étant peu avancée on a $s \ll 0,1$.

Les approximations sont évidemment vérifiées.

310

On met, dans 100 ml d'eau pure, un excès de Chromate de Strontium solide.

- Calculer les concentrations des espèces présentes en solution à l'équilibre.
- On rajoute, à la solution précédente, 100 ml de Chlorure de Baryum molaire. On demande les concentrations des espèces présentes en solution à l'équilibre.
- Quel serait l'action d'une addition d'acide Chlorhydrique sur la solution précédente ?

On donne : $K_{s1}(SrCrO_4) = 4 \cdot 10^{-5}$, $K_{s2}(BaCrO_4) = 1,26 \cdot 10^{-10}$
 $pK_A(\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-}/CrO_4^{2-}) = 8,0$

Solution

- La dissolution partielle de $SrCrO_4$ a lieu selon :



On a donc, à l'équilibre :

$$[Sr^{2+}] = [CrO_4^{2-}] \text{ avec } K_{s1} = [Sr^{2+}][CrO_4^{2-}]$$

On obtient :

$$[Sr^{2+}] = [CrO_4^{2-}] = \sqrt{K_{s1}} = 6,32 \cdot 10^{-3} M$$

- Quand on rajoute du Chlorure de Baryum, c'est à dire des ions Ba^{2+} , à la solution, il se produit la réaction :



Cette réaction est quasi-quantitative vers la droite et dans la mesure où l'excès de $SrCrO_4$ était suffisant, on a :

$$[Sr^{2+}] = 0,5 M$$

Comme on a fait l'hypothèse qu'il existe encore $SrCrO_4$ on peut appliquer K_{s1} qui donne :

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{s1}}{[Sr^{2+}]} = 8 \cdot 10^{-5} M$$

L'application de K_{s2} donne :

$$[Ba^{2+}] = \frac{K_{s2}}{[CrO_4^{2-}]} = 1,57 \cdot 10^{-6} M$$

On a bien sûr : $[Cl^-] = 1 M$

- L'ion CrO_4^{2-} étant la base conjuguée de l'acide $\frac{1}{2}(Cr_2O_7^{2-} + H_2O)$ l'addition d' HCl dans le milieu tend à redissoudre les précipités selon



Vu la différence de solubilité des deux Chromates, le Strontium est redissous avant le Baryum.

La constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K = \frac{K_{s1}}{K_{s2}} = 3,17 \cdot 10^5$$

(Le volume total est 200 ml)



$$K_1 = \frac{K_{s1}}{K_A} = 4 \cdot 10^3$$

$$K_2 = \frac{K_{s2}}{K_A} = 1,26 \cdot 10^2$$

311

On ajoute un volume v (exprimé en litre) d'acide sulfurique molaire à un litre d'une solution contenant les ions suivants :

Ba^{2+} 10^{-3} molaire, Ca^{2+} $4 \cdot 10^{-2}$ molaire, Sr^{2+} 10^{-2} molaire et Cl^- $5,1 \cdot 10^{-1}$ molaire.

On donne : $K_{s1}(\text{CaSO}_4) = 2 \cdot 10^{-5}$, $K_{s2}(\text{SrSO}_4) = 2 \cdot 10^{-7}$ et $K_{s3}(\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$.

- Dans quel ordre les précipités apparaissent-ils ?
- Proposer une méthode de séparation des ions contenus dans la solution. Expliquer.
- Avec quelle précision cette séparation est-elle effectuée ?

Solution

① Les produits de solubilité sont assez différents pour qu'on puisse immédiatement donner l'ordre de précipitation.

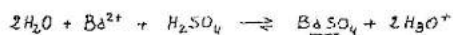
BaSO_4 puis SrSO_4 puis CaSO_4

② Si ces précipitations sont assez "successives" on pourra séparer Ba, Sr et Ca par filtration des précipités.

Si on appelle v_1 le volume d' H_2SO_4 molaire versé quand SrSO_4 commence à précipiter et v_2 le volume d' H_2SO_4 versé quand CaSO_4 commence à précipiter, il suffira de filtrer BaSO_4 quand $v = v_1$ puis SrSO_4 quand $v = v_2$.

Calcul de v_1 :

La réaction de précipitation de BaSO_4 a lieu selon :



Quand $v = v_1$ on a donc : $[\text{Ba}^{2+}] = \frac{10^{-3} - v_1}{1 + v_1}$

Comme SrSO_4 commence juste à précipiter on a :

$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{10^{-2}}{1 + v_1}$$

Les deux produits de solubilité étant atteints à ce moment,

$$\text{on a : } \frac{[\text{Ba}^{2+}]}{K_{s3}} = \frac{[\text{Sr}^{2+}]}{K_{s2}} \text{ soit : } \frac{10^{-3} - v_1}{10^{-2}} = \frac{K_{s3}}{K_{s2}}$$

$$\text{on obtient : } v_1 = 9,95 \cdot 10^{-4} \approx 10^{-3} \text{ litre}$$

Calcul de v_2 :

Les raisonnements sont les mêmes et on obtient :

$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{10^{-2} - (v_2 - v_1)}{1 + v_2} \text{ et } [\text{Ca}^{2+}] = \frac{4 \cdot 10^{-2}}{1 + v_2}$$

$$\text{d'où } \frac{[\text{Sr}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{10^{-2} - (v_2 - v_1)}{4 \cdot 10^{-2}} = \frac{K_{s2}}{K_{s4}}$$

$$\text{On obtient : } v_2 = 1,06 \cdot 10^{-2} \text{ litre}$$

Cette réaction est quasi-quantitative.

Pour utiliser cette méthode en pratique, il faudrait utiliser du H_2SO_4 plus dilué pour que v_1 et v_2 soient plus faciles à mesurer.

- ③ On peut, pour répondre à cette question, calculer la quantité d'ions Ba^{2+} restant en solution quand $v = v_1$ et la quantité d'ions Sr^{2+} restant en solution quand $v = v_2$.

a) $v = v_1$

$$\text{On a, à ce moment, } [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_{s2}}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{2(1+v_1)10^{-5}}{2 \cdot 10^{-7}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{il vient donc } [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{s3}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{10^{-10}}{5 \cdot 10^{-6}} \text{ M}$$

$$\text{La précision en \% sur la séparation est } P_1 = \frac{[\text{Ba}^{2+}]}{10^{-3}}$$

$$\text{soit } P_1 = 0,5\%$$

b) $v = v_2$

$$\text{On a alors, } [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{K_{s1}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{2(1+v_2)10^{-5}}{4 \cdot 10^{-2}} = 5,05 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{d'où } [\text{Sr}^{2+}] = \frac{K_{s2}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = 3,96 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{D'où la précision : } P_2 = 3,96\%$$

On pourrait aussi calculer la "pureté" de SrSO_4 filtré :

Au moment où $v = v_2$ le nombre de mole de SrSO_4 précipité est égal à $n_{\text{Sr}} = 10^{-2} (1 - \frac{3,96}{100}) \approx 9,6 \cdot 10^{-3}$ mole

Mais, entre $v = v_1$ et $v = v_2$, la majorité des Ba^{2+} ont précipité sous forme de BaSO_4 . Le nombre de mole de BaSO_4 précipité est donc égal à $n_{\text{Ba}} = 5 \cdot 10^{-6}$ mole

La pureté du précipité de SrSO_4 est donc

$$p = \frac{n_{\text{Sr}}}{n_{\text{Sr}} + n_{\text{Ba}}} = 99,95\%$$

Cette méthode de séparation est précise.

Le calcul de $[\text{Ba}^{2+}]$ par

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{10^{-3} - v_1}{1 + v_1}$$

donnait le même résultat avec $v_1 = 9,95 \cdot 10^{-4}$ litre.

En effet on a alors

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ d'où}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

(en fait $n_{\text{Ba}} = 4,9 \cdot 10^{-6} \approx 5 \cdot 10^{-6}$)

Si on donnait les masses atomiques, on pourrait calculer la "pureté" en masse.

312

On donne le produit de solubilité de CaF_2 : $K_s = 1,6 \cdot 10^{-10}$ et la constante d'acidité du couple HF/F^- : $K_A = 6,3 \cdot 10^{-4}$

① Calculer la solubilité s de CaF_2 dans une solution d' HCl telle que, quand la saturation de CaF_2 est atteinte, le pH soit égal à zéro. Quel était le pH initial ?

② Même question en remplaçant $\text{pH} = 0$ par $\text{pH} = 2$.

③ Tracer la courbe $\log s = f(\text{pH})$.

Solution

① En se dissociant, CaF_2 donne des ions Ca^{2+} et un mélange d'ions F^- et d'acide HF en proportion variable avec le pH.

On peut alors écrire.

$$s = [Ca^{2+}] = \frac{1}{2} ([F^-] + [HF]) = \frac{[F^-]}{2} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_A} \right)$$

Comme $K_S = [Ca^{2+}][F^-]^2$ il vient :

$$K_S = \frac{4s^3}{\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_A}\right)^2} \quad \text{soit : } s = \sqrt[3]{\frac{K_S}{4} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_A}\right)^2}$$

Comme $[H_3O^+] = 1 \text{ M}$, il vient $s = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

La quantité d'ions H_3O^+ présents dans la solution initiale s'obtient aisément par :

$$[H_3O^+]_0 = [H_3O^+] + [HF] = 1,043 \text{ M} \quad \text{soit } pH_0 = -0,02$$

② Le même calcul avec $[H_3O^+] = 10^{-2} \text{ M}$ donne

$$s = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

On peut alors calculer $[F^-]$ et $[HF]$ par

$$[F^-] = \frac{2s}{\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_A}\right)} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[HF] = 2s - [F^-] = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

On obtient donc

$$[H_3O^+]_0 = [H_3O^+] + [HF] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad \text{soit : } pH_0 = 1,92$$

③ On peut utiliser l'expression de s obtenue précédemment

On peut distinguer trois domaines de pH

$$pH \leq 1,2 : \quad s^3 \approx \frac{K_S [H_3O^+]^2}{4 K_A^2}$$

$$\text{soit } 3 \log s = -pK_S + 2pK_A - \log 4 - 2pH$$

$$\text{d'où } \log s = -1,67 - \frac{2}{3} pH$$

$$pH \geq 5,2 : \quad s^3 \approx \frac{K_S}{4}$$

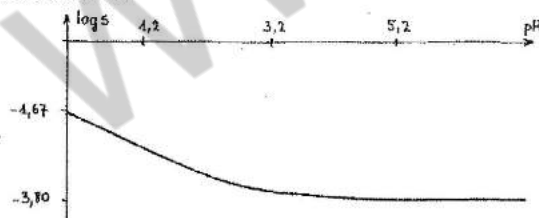
$$\text{d'où } \log s = -3,80$$

$pH \in]1,2; 5,2[$: aucune simplification n'est acceptable.

$$\text{On a } s^3 = \frac{K_S}{4} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_A} \right)^2 \quad \text{soit}$$

$$\log s = -3,80 + \frac{2}{3} \log \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_A} \right)$$

D'où la courbe :



En effet $[HF] \gg [F^-]$ car $pH = 0 \Rightarrow [HF] = 2s$ soit $[HF] = 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

On peut aussi calculer $[HF]$ par : $\frac{[HF]}{[F^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_A}$

En effet : si on néglige 1 devant 100 (ce qui est une très bonne approximation), on a :

$$pH < 1,2 \quad 1 \ll \frac{[H_3O^+]}{K_A}$$

$$pH \geq 5,2 \quad 1 \gg \frac{[H_3O^+]}{K_A}$$

puisque $pK_A = 3,2$.

La valeur $pH = 3,2$ donne :

$$\log s = -3,6$$

313

- On considère un sulfure métallique M_2S de produit de solubilité K_S . Donner l'allure de la courbe $\log s = f(pH)$ où s est la solubilité de M_2S en mole par litre.
- Tracer sur un même graphique la courbe $\log s_1 = f_1(pH)$ relative à MnS et $\log s_2 = f_2(pH)$ relative à ZnS .

On donne : $K_{S1}(MnS) = 10^{-12}$, $K_{S2}(ZnS) = 10^{-24}$ ainsi que les constantes d'acidité : $K_{A1}(H_2S/HS^-) = 10^{-7}$, $K_{A2}(HS^-/S^{2-}) = 10^{-13}$.

- Proposer une méthode permettant de séparer MnS de ZnS . Discuter de la précision de la méthode.

Solution

① La solubilité d'un sulfure M_2S s'écrit :

$$s = [M^{2+}] = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = [S^{2-}] \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{A2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{A1}K_{A2}} \right)$$

Comme $K_S = [M^{2+}][S^{2-}]$, il vient :

$$s^2 = K_S \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{A2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{A1}K_{A2}} \right)$$

On peut, pour étudier s , distinguer trois domaines de pH .

$pH < 7$: H_2S prédomine devant HS^- et S^{2-} , le terme $\frac{[H_3O^+]^2}{K_{A1}K_{A2}}$ est grand devant les deux autres.

$$\text{On a : } s^2 \approx K_S \frac{[H_3O^+]^2}{K_{A1}K_{A2}} \quad \text{soit : } \log s = \frac{1}{2} (pK_{A1} + pK_{A2} - pK_S) - pH$$

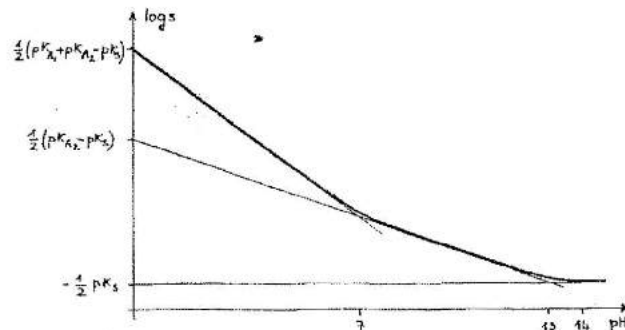
$pH \in]7, 13[$: HS^- prédomine devant H_2S et S^{2-} , le terme $\frac{[H_3O^+]}{K_{A2}}$ est grand devant les deux autres.

$$\text{On a : } s^2 \approx K_S \frac{[H_3O^+]}{K_{A2}} \quad \text{soit : } \log s = \frac{1}{2} (pK_{A2} - pK_S) - \frac{1}{2} pH$$

$pH > 13$: S^{2-} prédomine devant HS^- et H_2S , le terme 1 est grand devant les deux autres.

$$\text{On a : } s^2 \approx K_S \quad \text{soit : } \log s = -\frac{1}{2} pK_S$$

D'où l'allure de la courbe :

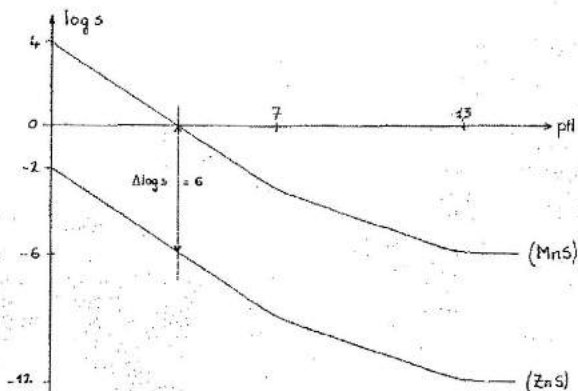


Au voisinage de $pH = 7$ et de $pH = 13$ les approximations ne s'appliquent plus. On recourde les droites par des courbes. (Voir exercice n° 312)

② Si on applique ceci à MnS et ZnS , il vient :

pH	0	7	13	14
$\log S_1$	$4 - pH$	$0,5 - \frac{1}{2} pH$	-6	
$\log S_2$	$-2 - pH$	$5,5 - \frac{1}{2} pH$	-12	

D'où les courbes :



③ Il suffit, pour séparer MnS de ZnS , de se placer dans une zone de pH où MnS est dissous et ZnS ne l'est pas.

On voit immédiatement que, quel que soit le pH, on a $\Delta \log S = \log S_1 - \log S_2 = \log \frac{S_1}{S_2} = 10^6$.

Ceci signifie que la séparation sera "bonne".

Prenez, par exemple, un litre d'eau dans lequel on met, en suspension, 1 mole de ZnS et 1 mole de MnS . Si on se place à $pH = 4$, MnS sera totalement redissous (on a alors $S_1 = 1$ mole par litre) alors que ZnS sera encore quasi-quantitativement précipité. ($S_2 = 10^{-6}$ mol. l⁻¹).

Si on sépare ZnS par filtration on obtiendra donc $(1 - 10^{-6})$ mole de ZnS solide.

Si on augmente alors le pH (par exemple $pH = 13$), on obtiendra un précipité contenant : $(1 - 10^{-6})$ mole de MnS solide et $(10^{-6} - 10^{-12})$ mole de ZnS solide (qui constitue l'impureté).

La précision de la séparation est de l'ordre de 10^{-4} ou 10^{-5} .

On pourra alors les séparer par filtration.

On pourra à nouveau procéder par filtration.

4

Complexes

401

On met en solution dans un litre d'eau :

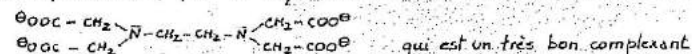
- ① 10^{-2} mole de Fe^{3+} + 10^{-2} mole de Ba^{2+} + $5 \cdot 10^{-3}$ mole de Y^{4-}
- ② 10^{-2} mole de Fe^{3+} + 10^{-2} mole de Ba^{2+} + 10^{-2} mole de Y^{4-}
- ③ 10^{-2} mole de Fe^{3+} + 10^{-2} mole de Ba^{2+} + $1,5 \cdot 10^{-2}$ mole de Y^{4-}

Calculer, dans chaque cas, les concentrations des espèces en solution à l'équilibre.

On donne les pK_c des complexes éventuels :

$$pK_{c_1}(FeY^-) = 24,2 \quad \text{et} \quad pK_{c_2}(BaY^{2-}) = 7,8$$

On précise, pour information, que Y^{4-} symbolise l'ion EDTA : éthylène diamine tétracétate



Solution

① On est en défaut de complexant ; il ne se forme donc que le complexe le plus stable. FeY^- selon la réaction quasi quantitative :



Cette réaction a pour constante d'équilibre $K = \frac{1}{K_{c_1}} \gg 1$

On a donc à l'équilibre :

$$[FeY^-] \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{Il reste donc} \quad [Fe^{3+}] \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

De la constante K_{c_1} on tire $[Y^{4-}] = K_{c_1} \frac{[FeY^-]}{[Fe^{3+}]}$ soit :

$$[Y^{4-}] = 6,31 \cdot 10^{-25} \text{ M}$$

Comme les baryum n'ont pas été complexés, on a

$$[Ba^{2+}] = 10^{-2} \text{ M}$$

De la constante K_{c_2} on tire $[BaY^{2-}] = [Ba^{2+}] \frac{[Y^{4-}]}{K_{c_2}}$ soit :

$$[BaY^{2-}] = 3,98 \cdot 10^{-13} \text{ M}$$

② La réaction quasi quantitative de complexation étant la même qu'au cas précédent, tout se passe comme si :

Quand on donne, sans préciser plus, une constante de complexe $pK_c = 24,2$, il faut l'écrire :

$$K_c = \frac{[Fe^{3+}][Y^{4-}]}{[FeY^-]} = 10^{-24,2}$$

Si on l'écrivait dans l'autre sens, le complexe aurait peu de chance de se former.

On obtient pY a pK_c , c'est une solution tampon en pY

LES EQUILIBRES CHIMIQUES

Résumé du cours:

Soit la réaction suivante :



Il lui correspond une constante d'équilibre :

$$K = \frac{[C]^{v_C} [D]^{v_D}}{[A]^{v_A} [B]^{v_B}}$$

[X]: représente la concentration de l'espèce X dissoute. Si A, B, C et D sont à l'état gazeux, l'expression de K s'écrit:

$$K = \frac{P_C^{v_C} P_D^{v_D}}{P_A^{v_A} P_B^{v_B}}$$

P_i : représente la pression partielle du constituant i

Plus la constante K est élevée, plus l'équilibre précédent est déplacé vers la droite.

La constante d'équilibre K est reliée à l'enthalpie libre de la réaction ΔG^0 par la relation :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

K est un terme sans dimension.

Pour une réaction donnée, la constante d'équilibre K n'est fonction que de la température. Elle est la même quelque soit l'état initial du système.

Dans le cas d'un équilibre faisant intervenir des constituants gazeux:

- l'introduction d'un gaz inerte, à volume constant, ne modifie pas l'état d'équilibre, car les pressions partielles des espèces constituant le système ne sont pas modifiées.

- l'introduction d'un gaz inerte, à pression constante, peut modifier l'état d'équilibre, puisqu'elle fait diminuer les pressions partielles des composés gazeux. L'équilibre se déplace dans le sens où le nombre de moles des composés gazeux augmente.

La dépendance de K vis à vis de la température est définie par la loi de Van'tHoff.

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Soit:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$

où K_1 et K_2 correspondent respectivement à T_1 et T_2 .

Deux cas se présentent :

si $\Delta H^0 > 0$ et $T_2 > T_1$ on trouve $K_2 > K_1$

si $\Delta H^0 < 0$ et $T_2 > T_1$ on trouve $K_2 < K_1$

Ainsi, une élévation de la température, dans un système en équilibre, où les vitesses (directe et inverse) sont égales, augmente la vitesse de la réaction endothermique. Par contre l'abaissement de la température déplace l'équilibre dans le sens exothermique.

Exercices:

Enoncé 1

Soit l'équilibre

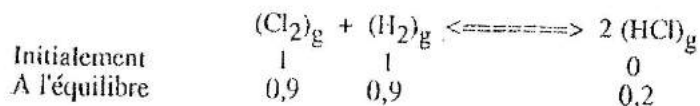


1°) Déterminer sa constante d'équilibre sachant que pour un mélange initial d'une mole d'hydrogène et d'une mole de chlore, on obtient à l'équilibre 0,2 mole de HCl.

2°) Calculer le nombre de moles de HCl à l'équilibre, si le mélange initial contient cinq moles de chlore et une mole d'hydrogène.

Corrigé

1°) L'établissement du bilan de la réaction à l'état initial et à l'équilibre donne:



La constante d'équilibre est :

$$K = \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2} P_{Cl_2}}$$

En exprimant chaque pression partielle P_i en fonction de la pression totale P_t et la fraction molaire x_i suivant la relation :

$$P_i = x_i P_t$$

On aura

$$K = \frac{x_{HCl}^2}{x_{H_2} x_{Cl_2}} \quad \text{or} \quad x_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i}$$

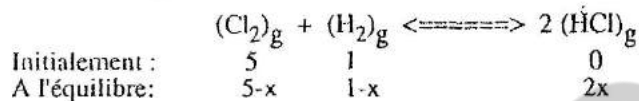
Donc:

$$K = \frac{n_{HCl}^2}{n_{H_2} n_{Cl_2}} = \frac{0,2^2}{0,9 \cdot 0,9}$$

Finalement:

$$K = 0,049$$

2°) En reprenant de la même manière qu'en 1°), le bilan de l'équilibre donne :



A température constante, la constante d'équilibre est la même qu'en 1°) :

$$K = \frac{n_{HCl}^2}{n_{Cl_2} n_{H_2}} = \frac{4x^2}{(5-x)(1-x)} = 0,049$$

Le développement de l'expression conduit à une équation du second degré en x:

$$3,95 x^2 + 0,296 x - 0,247 = 0$$

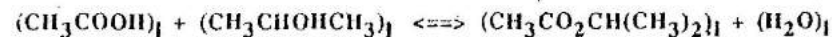
Seule la racine positive de l'équation, $x = 0,215$ a un sens physique.

Donc le mélange à l'équilibre contient:

$$\begin{aligned} n(HCl) &= 0,430 \\ n(Cl_2) &= 4,785 \\ n(H_2) &= 0,785 \end{aligned}$$

Enoncé 2

Soit un mélange liquide contenant initialement une mole d'acide acétique et une mole d'alcool isopropylique. Après réaction selon:



Le mélange à l'équilibre contient 0,6 mole d'ester.

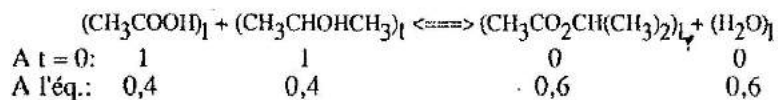
1°) Calculer la constante d'équilibre de cette réaction?

2°) Que se passe-t-il si on ajoute au mélange à l'équilibre une mole d'ester?

3°) Quelle est la composition du mélange au nouvel équilibre?

Corrigé

1°) L'établissement du bilan de la réaction donne :



La constante d'équilibre s'écrit :

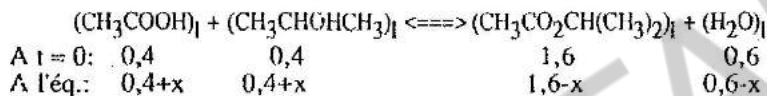
$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] [\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3]} = \frac{0,6 \cdot 0,6}{0,4 \cdot 0,4} \quad \text{car } C = \frac{n}{V}$$

Soit :

$$K = 2,25$$

2°) L'introduction d'une mole d'ester entraîne le déplacement de l'équilibre précédent de la droite vers la gauche.

3°) Le nouvel équilibre permet d'établir le bilan suivant :



A température constante, la constante K est la même qu'en 1°).

$$K = \frac{(1,6-x)(0,6-x)}{(0,4+x)(0,4+x)}$$

Le développement de l'expression conduit à une équation du second degré en x :

$$1,25x^2 + 4x - 0,6 = 0$$

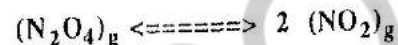
qui a pour racine positive: $x = 0,135$

Le nouveau mélange contient donc :

1,465 moles de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_3)_2$
 0,465 mole de H_2O
 0,535 mole de CH_3COOH
 0,535 mole de $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$

Enoncé 3

Sous une pression de 1 atm et à la température de 300 K, le taux de dissociation de N_2O_4 est de 20% selon la réaction :



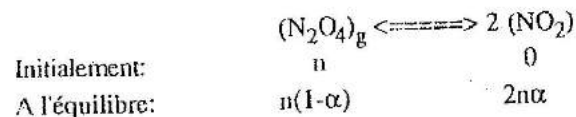
1°) Exprimer la constante d'équilibre K en fonction du coefficient de dissociation α et de la pression totale P_t . Calculer cette constante.

2°) A la même température quel sera le taux de dissociation à la pression de 0,05 atm?

3°) Dans une enceinte initialement vide ayant 20 litres de capacité et chauffée à 300K, on introduit 0,5 mole de N_2O_4 . Donner la composition du mélange gazeux à l'équilibre.

Corrigé

1°) Le bilan de la réaction de décomposition donne :



La constante d'équilibre est :

$$K = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{x_{\text{NO}_2}^2}{x_{\text{N}_2\text{O}_4}} P_t \quad \text{car } P_i = x_i P_t$$

Or :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_j}$$

Donc :

$$K = \frac{n_{\text{NO}_2}^2}{n_{\text{N}_2\text{O}_4}(n_{\text{NO}_2} + n_{\text{N}_2\text{O}_4})} P_t = \frac{4n^2\alpha^2}{n(1-\alpha)n(1+\alpha)} P_t$$

Finalemment:

$$K = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha} P_t$$

Le taux de dissociation de N_2O_4 est de 20%, soit $\alpha = 0,2$; numériquement on aura :

$$K = \frac{4 \cdot (0,2)^2}{1 - (0,2)^2} \cdot 1$$

Soit:

$$K = 0,17$$

2°) La réaction de décomposition précédente entraîne une augmentation du nombre de moles, donc l'abaissement de la pression conduit au déplacement de l'équilibre vers la droite. En effet, comme la température est constante, K ne change pas.

On aura :

$$K = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha} P_t$$

Connaissant K et P_t , le développement de l'expression conduit à une équation du second degré en α qui est :

$$0,17 = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha} \cdot 0,05$$

Soit:

$$1,83\alpha^2 - 0,83 = 0$$

Cette équation a une racine positive:

$$\alpha = 0,67$$

Le taux de dissociation de N_2O_4 dans ce cas est de 67 %.

3°) D'après le bilan établi en 1°), le nombre de moles total à l'équilibre est $n(1+\alpha)$. Si on assimile le mélange gazeux à un gaz parfait on peut écrire :

$$P_t V = n(1+\alpha) RT$$

et

$$k = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha} P_t = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha} \frac{n(1+\alpha) RT}{V}$$

Donc:

$$k = \frac{4n\alpha^2 RT}{(1-\alpha)V} = 0,17$$

Le développement de cette expression conduit à une équation du second degré en α , avec $R = 0,0821 \text{ l.atm.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et V exprimé en litre:

$$\alpha^2 + 0,17\alpha - 0,17 = 0$$

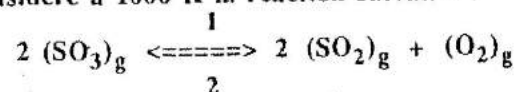
La racine positive de cette équation est $\alpha = 0,33$.

Donc la composition du mélange à l'équilibre est :

$$\begin{aligned} &0,33 \text{ mole de } NO_2 \\ &0,352 \text{ mole de } N_2O_4 \end{aligned}$$

Enoncé 4

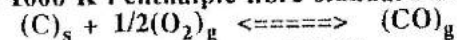
On considère à 1000 K la réaction suivante :



dont la constante d'équilibre vaut 0,24.

1°) Calculer l'enthalpie libre standard dans le sens -1 -

2°) Calculer à 1000 K l'enthalpie libre standard de la réaction :



3°) Dans une enceinte chauffée à 1000K on mélange $(SO_2)_g$, $(CO)_g$, $(SO_3)_g$ et $(C)_s$, chaque constituant est dans son état standard. Que se passe-t-il ?

On donne :

$$\text{pour } (CO)_g : \Delta H^0_{298} = -110,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

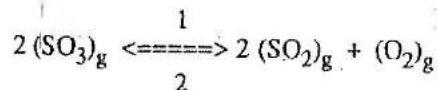
$$S^0_{298} = 197,5 \text{ J.mol}^{-1}K^{-1}$$

$$\text{pour } (O_2)_g : S^0_{298} = 205 \text{ J.mol}^{-1}K^{-1}$$

$$\text{pour } (C)_s : S^0_{298} = 5,7 \text{ J.mol}^{-1}K^{-1}$$

Corrigée

1°) A l'équilibre



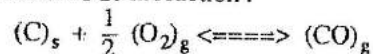
correspond l'enthalpie libre standard donnée par la relation :

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -RT \ln K \\ &= -8,314 \cdot 1000 \cdot \ln 0,24 \end{aligned}$$

Donc:

$$\Delta G^0 = 11,87 \text{ kJ}$$

2°) L'enthalpie libre standard de la réaction :



est donnée par l'expression

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

Si on considère que les variations d'enthalpie libre et d'entropie standards sont indépendantes de la température, l'expression précédente peut s'écrire :

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$$

$$\text{avec : } \Delta H_{298}^0 = \sum v_i \Delta H_{i(298)}^0 (\text{produits}) - \sum v_j \Delta H_{j(298)}^0 (\text{réactifs})$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum v_i S_{i(298)}^0 (\text{produits}) - \sum v_j S_{j(298)}^0 (\text{réactifs})$$

Donc :

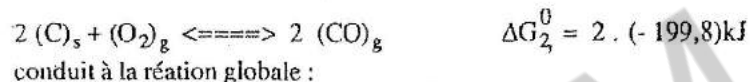
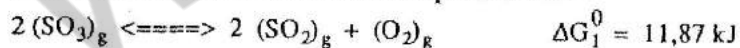
$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{298}^0(\text{CO}) = -110,5 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{298}^0 = 197,5 - \frac{205}{2} - 5,7 = 89,3 \text{ J.K}^{-1}$$

Finalement :

$$\Delta G_{1000}^0 = -110,5 - 89,3 = -199,8 \text{ kJ}$$

3°) La combinaison des deux réactions précédentes :



dont l'enthalpie libre standard à 1000°C est :

$$\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 = 11,87 + 2(-199,8)$$

Donc:

$$\Delta G_3^0 = -387,73 \text{ kJ}$$

On constate que l'enthalpie libre standard de la réaction précédente est négative. Cet équilibre sera fortement déplacé suivant le sens (1), compte tenu de sa constante d'équilibre qui vaut :

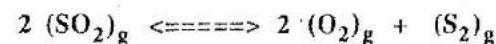
$$\ln K = - \frac{\Delta G_3^0}{RT} = \frac{387,73 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 1000}$$

Soit:

$$K = 1,79 \cdot 10^{20}$$

Enoncé 5

1°) Quelle est l'influence de la pression et de la température sur l'équilibre suivant:



2°) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 1000 K en supposant que ΔH^0 et ΔS^0 sont indépendants de la température.

3°) Dans un ballon initialement vide et chauffé à 1000 K, on a introduit du gaz SO_2 pur. A l'équilibre, le même gaz à une pression de $1,013 \cdot 10^4 \text{ Pa}$; Calculer la pression partielle du gaz S_2 .

On donne :

$$\text{pour } (\text{SO}_2)_g : \Delta H_{f(298)}^0 = -296,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

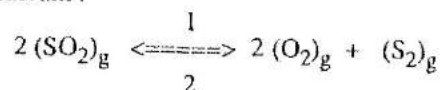
$$S_{298}^0 = -248,5 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$\text{pour } (\text{O}_2)_g : S_{298}^0 = -205 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

pour(S₂) : $\Delta H_{f(298)}^0 = 128,65 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 $S_{298}^0 = -228 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

corrigé

1°) A l'équilibre suivant :



correspond la constante d'équilibre :

$$K = \frac{P_{\text{S}_2} P_{\text{O}_2}^2}{P_{\text{SO}_2}^2}$$

et comme $P_i = x_i \cdot P_t$

$$K = \frac{x_{\text{S}_2} x_{\text{O}_2}^2}{x_{\text{SO}_2}^2} P_t$$

- Influence de la pression totale :

L'expression précédente montre que la constante d'équilibre met en évidence un terme en fractions molaires et un terme en P_t . Comme K ne dépend que de la température, une augmentation de la pression totale entraîne une diminution du terme en fractions molaires pour garder K constant. Ceci tend finalement à diminuer le produit $x(\text{S}_2) \cdot x^2(\text{O}_2)$ et à augmenter $x^2(\text{SO}_2)$.

L'augmentation de la pression entraîne donc un déplacement de l'équilibre dans le sens (2) pour faire baisser le nombre de moles (loi de Le Chatelier).

- Influence de l'augmentation de la température :

K dépend de la température suivant la loi de Van't Hoff.

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

En intégrant l'expression on obtient :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad \text{avec } T_2 > T_1$$

$\ln(K_2 / K_1)$ est soit positif, soit négatif, donc K_2 / K_1 est supérieur ou inférieur à 1.

Deux cas se présentent :

1er cas : $\Delta H^0 > 0$

La réaction est endothermique, (avec $T_2 - T_1 > 0$) $\ln(K_2/K_1) > 0$; donc $K_2 > K_1$. L'équilibre est déplacé dans le sens (1).

2ème cas : $\Delta H^0 < 0$

La réaction est exothermique, dans ce cas $K_2 < K_1$ et l'équilibre est déplacé dans le sens (2).

2°) La constante d'équilibre de la réaction précédente est reliée à son enthalpie standard par :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

Or :

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0$$

Avec :

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{f(298)}^0(\text{S}_2) - 2 \cdot \Delta H_{f(298)}^0(\text{SO}_2) \\ &= 128,65 - 2 \cdot (-296,9) = 722,45 \text{ kJ} \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^0 &= S_{298}^0(\text{S}_2) + 2 \cdot S_{298}^0(\text{O}_2) - 2 \cdot S_{298}^0(\text{SO}_2) \\ &= 228 + 2 \cdot 205 - 2 \cdot 248,5 = 141 \text{ J.K}^{-1} \end{aligned}$$

Donc :

$$\Delta G^0 = 722,45 - 1000 \cdot 141 \cdot 10^{-3} = 581,45 \text{ kJ}$$

Et par conséquent :

$$K = 4,24 \cdot 10^{-31}$$

3°) La constante d'équilibre de la réaction peut s'exprimer :

$$K = \frac{P_{\text{S}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^2}{P_{\text{SO}_2}^2}$$

Si, initialement, dans le ballon on introduit SO₂ seul, à l'équilibre il y aura deux fois plus d'oxygène que de soufre formé à l'état gazeux. Donc $P(\text{O}_2) = 2 \cdot P(\text{S}_2)$.

On aura :

$$K = \frac{4 P_{\text{S}_2}^3}{P_{\text{SO}_2}^2}$$

c'est à dire: $P_{S_2}^3 = \frac{K}{4} P_{SO_2}^2 = \frac{4,24 \cdot 10^{-31}}{4} \cdot (1,013 \cdot 10^4)^2$

Finalemment: $P(S_2) = 2,22 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$

Enoncé 6

Soit l'équilibre :



On introduit dans un ballon vide n_0 moles de PCl_5 . L'ensemble est chauffé jusqu'à 550 K. A l'équilibre la pression totale est d'une atmosphère.

1°) En supposant que ΔH^0 et ΔS^0 dépendent de la température, calculer la valeur de K à 550 K.

2°) Déduire les fractions molaires des différents composés présents à l'équilibre.

On donne :

pour $(PCl_5)_g$: $\Delta H_{f(298)}^0 = -366,93 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$S_{f(298)}^0 = -364,42 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$C_p = 100 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

pour $(PCl_3)_g$: $\Delta H_{f(298)}^0 = -288,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$S_{298}^0 = -311,7 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$C_p = 84,52 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

pour $(Cl_2)_g$: $S_{298}^0 = -233 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$C_p = 37,23 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Corrigé

1°) La constante d'équilibre est donné par l'expression :

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

Avec:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

Or :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Donc:

$$\Delta H_{298}^0 = -288,7 + 366,93 = 78,23 \text{ kJ}$$

et

$$\Delta S_{298}^0 = 223 + 311,7 - 364,42 = 170,28 \text{ J.K}^{-1}$$

et

$$\Delta C_p = 37,23 + 84,52 - 100 = 21,75 \text{ J.K}^{-1}$$

On aura ainsi :

$$\begin{aligned} \Delta H_{550}^0 &= 78,23 + \int_{298}^{550} 21,75 \cdot 10^{-3} dT \\ &= 78,23 + 21,75 \cdot 10^{-3} (550 - 298) = 83,71 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

et

$$\begin{aligned} \Delta S_{550}^0 &= 170,28 + \int_{298}^{550} 21,75 \frac{dT}{T} \\ &= 170,28 + 21,75 \ln \frac{550}{298} = 183,61 \text{ J.K}^{-1} \end{aligned}$$

Il vient :

$$\Delta G_{550}^0 = 83,71 - 550 \cdot 183,61 \cdot 10^{-3} = -17,27 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Finalemment :

$$K = 43,67$$

2°) Cette constante d'équilibre s'exprime

$$K = \frac{P_{Cl_2} P_{PCl_3}}{P_{PCl_5}} = \frac{x_{Cl_2} x_{PCl_3}}{x_{PCl_5}} P_t \quad \text{avec } P_i = x_i P_t$$

Or, initialement on a introduit PCl_5 seul. D'après la réaction et à l'équilibre, il y aura autant de moles de Cl_2 que de PCl_3 . Les fractions molaires correspondantes sont égales.

on aura donc un système de trois équations à trois inconnues.

$$x_{\text{Cl}_2} = x_{\text{PCl}_3}$$

$$x_{\text{Cl}_2} + x_{\text{PCl}_3} + x_{\text{PCl}_5} = 1$$

$$\frac{x_{\text{Cl}_2}^2}{x_{\text{PCl}_5}} = K \quad \text{car } P_1 = 1 \text{ atm}$$

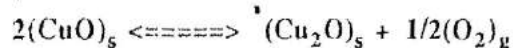
La résolution de ce système donne:

$$x(\text{Cl}_2) = x(\text{PCl}_3) = 0,497$$

$$x(\text{PCl}_5) = 0,004$$

Enoncé 7

On introduit dans une enceinte vide de l'oxyde cuprique seul. Ce dernier a tendance à se transformer selon la réaction :



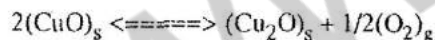
A l'équilibre, la pression d'oxygène est de 10,13 Pa à 1000K. Elle est de 2603 Pa à 1200 K.

1°) En supposant que l'enthalpie standard ΔH^0 de la réaction ne varie pas en fonction de la température, déterminer sa valeur.

2°) Calculer ΔS^0 à 1000K et à 1200K.

Corrigé

1°) A l'équilibre :



correspond la constante d'équilibre:

$$K = P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

K dépend de la température suivant la loi de Van t' Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Son intégration conduit à :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

Avec :

$$T_1 = 1000 \text{ K}, \quad K_1 = \left(\frac{10,13}{1,0131 \cdot 10^5} \right)^{1/2}$$

et

$$T_2 = 1200 \text{ K}, \quad K_2 = \left(\frac{2603}{1,0131 \cdot 10^5} \right)^{1/2}$$

Donc:

$$\Delta H^0 = \frac{R T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{8,314 \cdot 1000 \cdot 1200}{1200 - 1000} \ln \left(\frac{2603}{10,13} \right)^{1/2}$$

D'où :

$$\Delta H^0 = 138,4 \text{ kJ}$$

2°) A la température de 1000 K la constante d'équilibre K_1 est liée à l'enthalpie libre standard par

$$\Delta G^0_{1000} = -RT \ln K_1 = \Delta H^0 - T \Delta S^0_{1000}$$

$$\Delta S^0_{1000} = \frac{\Delta H^0_{1000}}{T} + R \ln K_1$$

$$= \frac{138,4 \cdot 10^3}{1000} + 8,314 \ln \left(\frac{10,13}{1,013 \cdot 10^5} \right)^{1/2}$$

D'où :

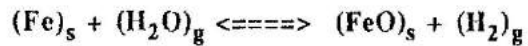
$$\Delta S^0_{1000} = 100,116 \text{ J.K}^{-1}$$

On calcule de la même manière ΔS^0 à 1200 K. Elle vaut aussi:

$$\Delta S^0_{1200} = 100,11 \text{ J.K}^{-1}$$

Enoncé 8

A la température de 1273 K, la constante d'équilibre de la réaction :



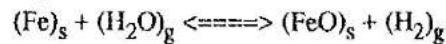
vaut 10^4 .

1°) Quelle est la fraction molaire de H_2O à l'équilibre?

2°) Que se passe-t-il si l'on fait circuler un mélange d'hydrogène et d'eau à l'état gazeux de composition constante ($x(\text{H}_2\text{O})=10^{-3}$) sur un mélange solide Fe, FeO à 1273 K?

Corrigé

1°) La constante d'équilibre de la réaction :



a pour expression :

$$K = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{car } P_i = x_i P_t$$

On sait que $x(\text{H}_2\text{O}) + x(\text{H}_2) = 1$

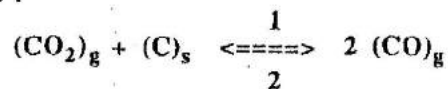
C'est un système de deux équations à deux inconnues. Sa résolution donne :

$$x(\text{H}_2) = 0,9999 \quad \text{et} \quad x(\text{H}_2\text{O}) = 0,0001$$

2°) Puisque la fraction molaire de l'eau dans le mélange gazeux en circulation est supérieure à celle correspondant à l'équilibre ; la réaction évolue dans le sens de l'épuisement total du fer contenu dans le mélange solide.

Enoncé 9

Soit l'équilibre :



de constante d'équilibre $K = 10$ à 1073 K

1°) Quelles sont les pressions partielles, des gaz en équilibre sous une pression totale de 2 atmosphères?

2°) Comment évolue l'équilibre précédent si, à volume constant d'une part et à pression constante d'autre part, on introduit:

a) du CO_2 gazeux?

b) du carbone solide?

c) un gaz inerte?

Corrigé

1°) La constante d'équilibre est :

$$K = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = 10$$

En plus:

$$P(\text{CO}) + P(\text{CO}_2) = 2$$

La combinaison des deux équations conduit à :

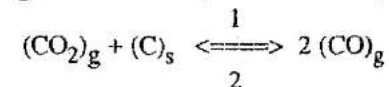
$$P(\text{CO}) = 1,7 \text{ atm} \quad \text{et} \quad P(\text{CO}_2) = 0,3 \text{ atm}$$

2°)

A volume constant :

a) Introduction du CO_2 gazeux:

L'introduction de CO_2 entraîne une augmentation de la pression. L'équilibre :



évolue de façon à s'opposer à cette augmentation de pression; il y a diminution du nombre total de moles dans l'enceinte.

L'équilibre se déplace donc dans le sens (2).

b) Introduction du carbone solide.

Le volume occupé par un corps solide est négligeable devant celui d'un gaz. L'introduction de carbone solide n'a pas d'influence sur l'équilibre.

c) Introduction d'un gaz inerte :

Comme le volume de l'enceinte demeure constant, l'addition d'un gaz inerte ne modifie pas les pressions partielles des gaz en présence. Donc la constante d'équilibre, qui est fonction de ces pressions partielles $P(\text{CO})$ et $P(\text{CO}_2)$, ne change pas. Par conséquent l'équilibre n'évolue pas.

A pression constante:

a) Introduction du CO₂ gazeux:

Elle entraîne l'augmentation du nombre de moles de CO₂. L'équilibre évolue dans le sens de la consommation du gaz carbonique, donc le sens (1).

b) Introduction du carbone solide:

Aucune influence sur l'équilibre.

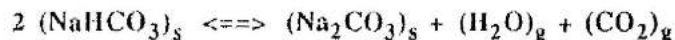
c) Introduction d'un gaz inerte:

Puisque la pression totale est constante, l'addition d'un gaz inerte entraîne une diminution des pressions partielles P(CO) et P(CO₂). Pour compenser cette diminution des pressions partielles P_{CO} et P(CO₂), l'équilibre évolue dans le sens à augmenter le nombre de moles ; donc dans le sens (1).

* * * * *

Enoncé 10

A 373 K, L'équilibre suivant :



a une constante d'équilibre $K = 0,44$.

1°) On introduit dans une enceinte de volume constant égal à 10 litres et chauffée à vide jusqu'à 373 K, 2 moles de NaHCO₃ solide.

Quelle est la pression totale et le nombre de moles de chaque gaz à l'équilibre ?

2°) Dans la même enceinte de 10 litres, initialement vide, on introduit cette fois 2 moles de NaHCO₃ solide et 0,2 mole d'un gaz inerte.

Déterminer la pression totale et le nombre de moles de chaque gaz à l'équilibre.

* * * * *

Corrigé

1°) L'équilibre précédent à pour constante d'équilibre :

$$K = P(\text{CO}_2) \cdot P(\text{H}_2\text{O}) = 0,44$$

Puisque initialement il n'y a que, (NaHCO₃), les nombres de moles de CO₂ et H₂O sont égaux à l'équilibre.

Donc:

$$P(\text{CO}_2) = P(\text{H}_2\text{O}) = \sqrt{K}$$

D'où

$$P(\text{H}_2\text{O}) = P(\text{CO}_2) = 0,66 \text{ atm}$$

La pression totale est :

$$P_t = P(\text{H}_2\text{O}) + P(\text{CO}_2) = 1,32 \text{ atm}$$

Si on assimile les gaz formés à un gaz parfait, on peut écrire :

$$P_t V = n_t RT$$

Donc :

$$n_t = \frac{P_t V}{RT} = \frac{1,32 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 10^{-2}}{8,314 \cdot 373} = 0,43 \text{ mole}$$

et comme $n_t = n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{CO}_2)$ et $n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2\text{O})$.

on a :

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,215 \text{ mole}$$

D'après le bilan de la réaction:

$$n(\text{NaHCO}_3) = 1,885 \text{ moles}$$

2°) L'expression de la constante d'équilibre est la même que précédemment

$$K = P(\text{CO}_2) P(\text{H}_2\text{O}) = 0,44$$

Comme $P(\text{CO}_2) = P(\text{H}_2\text{O})$

on a :

$$P(\text{CO}_2) = P(\text{H}_2\text{O}) = 0,66 \text{ atm}$$

La pression partielle P du gaz inerte assimilé à un gaz parfait est :

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = \frac{0,2 \cdot 8,314 \cdot 373}{10^{-2}} = 62022,44 \text{ Pa}$$

Soit:

$$P_i = \frac{62022,44}{1,013 \cdot 10^5} = 0,61 \text{ atm}$$

Donc la pression totale P_t est :

$$P_t = P(\text{H}_2\text{O}) + P(\text{CO}_2) + P_i = 0,61 + 0,66 + 0,66 = 1,93 \text{ atm.}$$

Le nombre total de moles est donné par :

$$n_t = \frac{P_t V}{RT} = \frac{1,93 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \cdot 10^{-2}}{8,314 \cdot 373} = 0,63 \text{ mole}$$

et

$$n_t = n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{CO}_2) + n_i$$

et comme:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CO}_2)$$

il vient:

$$n_t = 2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}) + 0,2 = 0,63 \text{ mole}$$

Soit:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CO}_2) = n(\text{NaHCO}_3) = 0,215 \text{ mole}$$

En comparant les résultats de 1) et 2) on constate que l'introduction à volume constant d'un gaz inerte ne modifie pas l'équilibre.

CHAPITRE V

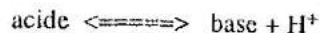
ACIDES ET BASES

Résumé du cours:

Selon la définition de Bronsted et Lowry :

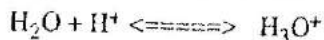
- un acide est toute espèce susceptible de libérer un ion H^+
- une base est toute espèce susceptible de fixer un ion H^+ .

Ainsi tout acide qui libère un ion H^+ , donne naissance en même temps à une base, appelée base conjuguée, et sont liés par l'équilibre suivant :



Les deux espèces associées dans le même équilibre constituent un couple acide-base.

Il existe des espèces capables soit de libérer un proton (acides), soit de le capter (bases) par exemple :



On dit que ces espèces sont amphotères.

La mise en solution aqueuse de deux couples acide-base entraîne un échange de proton selon l'équilibre :



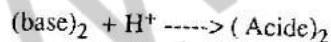
Cet équilibre représente la somme de :



auquel correspond la constante d'acidité:

$$K_{a1} = \frac{[\text{base } 1][H^+]}{[\text{acide } 1]}$$

et de :



auquel correspond la constante d'acidité:

$$K_{a2} = \frac{[\text{base } 2][H^+]}{[\text{acide } 2]}$$

La constante relative à l'équilibre global précédent est :

$$K = \frac{[\text{base } 1][\text{acide } 2]}{[\text{acide } 1][\text{base } 2]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

La valeur de K dépend donc des constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} qui déterminent la force d'un couple acide-base par rapport à l'autre couple. Ainsi, à 25°C, l'eau a une constante d'acidité (produit ionique) notée:

$$K_e = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

Le proton est représenté symboliquement par H^+ ou H_3O^+ .

Dans les solutions aqueuses d'acides et de bases, on utilise une grandeur, notée pH, qui définit l'activité des ions H^+ dans la solution selon :

$$pH = -\log [H^+]$$

Donc la mise en solution aqueuse d'un couple acide-base engendre une activité des ions H_3O^+ dans la solution, donc une valeur bien déterminée du pH. Cette valeur est fonction de la force du couple acide base et sa concentration.

La valeur de ce pH peut être calculée (moyennant des approximations) pour chaque solution aqueuse d'acide ou de base.

Le calcul algébrique de pH des solutions aqueuses conduit aux expressions limites suivantes:

a) solution d'un acide fort :

$$pH = -\log C_0$$

C_0 représente la concentration de l'acide ou de la base introduits initialement.

b) solution d'un acide faible

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0)$$

c) solution d'une base forte

$$pH = 14 + \log C_0$$

d) solution d'un base faible

$$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_a - \log C_0)$$

e) solution d'un acide et de sa base conjuguée :

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$$

f) solution de deux couples acide-base :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2})$$

Exercices

Enoncé 1

1) Dans le cas d'une solution contenant à la fois un acide HA à la concentration $[HA]_0$ et sa base conjuguée A^- , établir l'expression littérale complète de la concentration en ions H_3O^+ .

2) A l'aide des approximations appropriées calculer le pH des solutions suivantes : NaOH, HCl, NaCl, CH_3COOH , CH_3COONa , NH_3 , NH_4Cl et CH_3COONH_4 . (pour des concentrations de 1 mol.l^{-1} , $10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$, $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ et $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$)

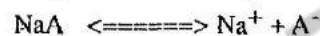
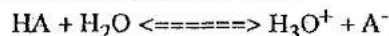
On donne:

$$pK_a(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4,75$$

$$pK_a(NH_4^+ / NH_3) = 9,2$$

Corrigé

1) Les équilibres s'établissent dans la solution :



Les concentrations à l'équilibre : $[HA]$, $[NaA]$, $[H_3O^+]$, $[A^-]$, $[Na^+]$ et $[OH^-]$ sont calculables. Elles doivent obéir aux relations suivantes :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \quad (1)$$

$$[H_3O^+][OH^-] = K_e \quad (2)$$

$$[NaA] + [HA] + [A^-] = [HA]_0 + [NaA]_0 \quad (3)$$

$$[NaA] + [Na^+] = [NaA]_0 \quad (4)$$

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-] \quad (5)$$

La relation (3) est la condition de conservation de l'élément A

La relation (4) est la condition de conservation de l'élément Na

La relation (5) est l'équation de l'électroneutralité.

Aux cinq relations précédentes s'ajoute:

$$[NaA] = 0 \quad (6)$$

justifiée par le fait que NaA est un électrolyte fort complètement ionisé.

La résolution du système de 6 équations nous donnera la valeur de chacune des 6 inconnues et, en particulier, celle de $[H_3O^+]$.

D'après (6), l'équation (4) devient :

$$[Na^+] = [NaA]_0 \quad (7)$$

et (5) peut s'écrire :

$$[A^-] = [NaA]_0 + [H_3O^+] - [OH^-] \quad (8)$$

Compte tenu de (6) et de (8), l'expression (3) devient :

$$[HA] = [HA]_0 - [H_3O^+] + [OH^-] \quad (9)$$

En introduisant dans (1) les valeurs de $[A^-]$ donnée par (8) et de $[HA]$ donnée par (9) :

$$K_a = [H_3O^+] \frac{[NaA]_0 + [H_3O^+] - [OH^-]}{[HA]_0 - [H_3O^+] + [OH^-]} \quad (10)$$

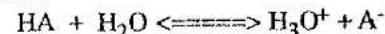
$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]_0 - [H_3O^+] + [OH^-]}{[NaA]_0 + [H_3O^+] - [OH^-]} \quad (11)$$

Nous allons cependant voir que l'équation (11) se simplifie dans certains cas.

A/ Solutions contenant seulement l'acide HA

a) HA est un acide fort de concentration C

Dans ce cas, la réaction :



est fortement déplacée vers la droite. A l'équilibre, $[HA] = 0$. D'après (9), on a donc :

$$[HA]_0 - [H_3O^+] + [OH^-] = C \quad (12)$$

Puisque l'acide est seul en solution et qu'il est fort, on peut admettre, si

$[HA]_0$ n'est pas trop petit, que la solution à un $pH < 6$, ce qui entraîne $[OH^-]$

$< 10^{-8}$. Dès lors, $[OH^-]$ peut être négligé devant $[H_3O^+]$ et $[HA]_0$ et (12)

devient :

$$[HA]_0 - [H_3O^+] = 0$$

D'où:

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log [HA]_0 \quad (13)$$

$$\text{pH} = -\log C$$

Cette formule simplifiée n'est évidemment valable que si $[\text{HA}]_0$ n'est pas trop petite ; si ce n'était pas le cas, $[\text{OH}^-]$ ne pouvait plus être négligé et on devrait résoudre l'équation (12) en tenant compte de $[\text{OH}^-] = K_e [\text{H}_3\text{O}^+]$. On peut considérer que (13) est une approximation valable si, en l'appliquant, on trouve un $\text{pH} \leq 6$.

* Cas d'une solution de HCl :

$[\text{HCl}]$ (mol.l ⁻¹)	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
$[\text{H}^+]$	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$	0	1	2	3	4

b) HA est un acide faible de concentration C.

Dans ce cas $[\text{NaA}]_0 = 0$, et puisqu'il s'agit d'une solution acide, les ions OH^- sont négligeables devant H^+ . Dans ce cas la relation (11) devient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Puisqu'il s'agit d'un acide faible, on peut considérer qu'il est peu dissocié, donc $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{HA}]_0$. La relation précédente devient alors :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C)$$

* Cas d'une solution d'acide acétique ($\text{p}K_a = 4,75$) :

$[\text{CH}_3\text{COOH}]$ (mol.l ⁻¹)	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
pH	2,37	2,87	3,37	3,87	4,37

B) Solution contenant seulement NaA

a) NaA est une base forte de concentration C.

En procédant de la même manière que précédemment on obtient :

$$[\text{OH}^-] = [\text{NaA}]$$

et compte tenu du produit ionique de l'eau $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{[\text{NaA}]} = \frac{10^{-14}}{C}$$

Finalement

$$\text{pH} = 14 - \log C$$

* Cas d'une solution de NaOH :

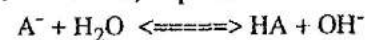
$[\text{NaOH}]$ (mol.l ⁻¹)	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
pH	14	13	12	11	10

b) NaA est une base faible de concentration C.

Dans ce cas $[\text{HA}]_0 = 0$, et comme il s'agit d'une base, les ions $[\text{H}_3\text{O}^+]$ sont négligeables devant les ions OH^- . la relation (11) devient alors :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = -K_a \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{NaA}] \cdot [\text{OH}^-]}$$

Comme il s'agit d'une base faible, l'équilibre :



est peu déplacé vers la droite. On peut donc écrire en approximation que $[\text{OH}^-] \ll [\text{NaA}]$: La relation précédente se réduit alors à :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{K_a [\text{OH}^-]}{[\text{NaA}]_0}$$

sachant que $[\text{OH}^-] = \frac{[10^{-14}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$

il vient finalement :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log C)$$

* Cas d'une solution d'acétate de sodium CH_3COONa ($\text{p}K_a = 4,75$).

$[\text{CH}_3\text{COONa}]$ (mol.l ⁻¹)	1	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴
pH	9,37	8,87	8,37	7,87	7,37

Il faut remarquer que pour $[\text{CH}_3\text{COONa}] = 10^{-4}$, le pH de la solution est proche de 7. Dans ce cas l'approximation ($[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$) faite pour établir l'expression de pH est entachée d'erreur. Car dans ce cas : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,37}$ ions gramme.l⁻¹

$$[\text{OH}^-] = 10^{-6,63} \text{ ions gramme.l}^{-1}$$

C) Solution contenant un mélange d'acide et de base conjugués:

* Cas d'un acide faible HA de concentration C et de sa base conjuguée NaA de concentration C'.

Dans ce cas, l'établissement de la relation approchée de pH est établie en considérant les approximations suivantes :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-] \ll [\text{NaA}]_0$$

et

$$[\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{HA}]_0$$

La relation (11) se réduit donc à :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]_0}{[\text{NaA}]_0}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NaA}]}{[\text{HA}]}$$

Soit:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C'}{C}$$

Remarque :

Dans le cas où $C' = C$; $\text{pH} = \text{p}K_a$

Il s'agit dans ce cas d'un mélange tampon.

D) Solution contenant un mélange de deux couples acide-base de constante d'acidité $\text{p}K_{a1}$ et $\text{p}K_{a2}$

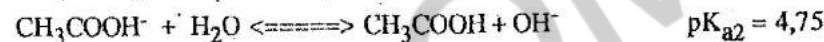
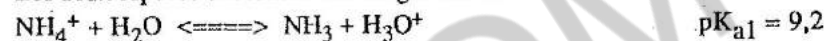
Le pH d'une telle solution est donné par la relation :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

Cette relation est aussi valable pour une solution contenant une espèce à caractère amphotère.

* Cas d'une solution d'acétate d'ammonium $\text{CH}_3\text{COONH}_4$:
($\text{CH}_3\text{COONH}_4$, en solution se dissocie en NH_4^+ et CH_3COO^-).

Les deux espèces ont tendance à réagir selon :



On est donc en présence de deux couples acide base.

Le pH de la solution ne dépend pas de la concentration de l'espèce introduite. Il a pour expression :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

$$= \frac{1}{2} (9,2 + 4,75)$$

$$\text{pH} = 7$$

E) Autres exemples :

a) Solution contenant NaCl

NaCl dans l'eau se dissocie en Na^+ et Cl^- .

Na^+ est l'acide conjugué d'une base très forte (NaOH).

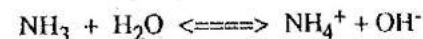
Cl^- est la base conjuguée d'un acide très fort (HCl).

Les deux ions dans l'eau présentent un caractère neutre.

Le pH d'une telle solution quelque soit sa concentration est celui de l'eau pure. Il est égal à 7.

b) Solution contenant NH_3 de concentration C.

NH_3 dans l'eau a tendance à réagir avec cette dernière selon :



avec un $\text{p}K_a = 9,2$

L'espèce a donc un comportement de base faible.

Le pH d'une telle solution est donné par la relation

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log C)$$

$[\text{NH}_3]$ (mol.l ⁻¹)	1	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
pH	11,6	11,1	10,6	10,1	9,6

* * * * *

Enoncé 2

Calculer le pH d'une solution obtenue, en mélangeant 50 ml de HCl 0,05 M avec 100 ml d'une solution de HNO₂ 0,5 M.

On donne : K_a (HNO₂/NO₂⁻) de HNO₂ = 5.10⁻⁴

Corrigé

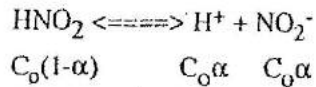
La concentration de HCl dans le mélange est :

$$[\text{HCl}] = \frac{0,05 \cdot 50}{150} = 0,0166 \text{ mol.l}^{-1}$$

la concentration de HNO₂ dans le mélange est :

$$[\text{HNO}_2] = \frac{0,05 \cdot 100}{150} = 0,333 \text{ mol.l}^{-1}$$

HNO₂ est un acide faiblement dissocié :



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{C_0\alpha^2}{1-\alpha}$$

la résolution de l'équation de 2ème degré donne :

$$\alpha = 0,019$$

d'où la concentration de H⁺ qui provient de HNO₂ est :

$$[\text{H}^+] = C_0\alpha = 0,33 \cdot 0,019 = 6,27 \cdot 10^{-3} \text{ éq.g.l}^{-1}$$

HCl est un acide fort, d'où

$$[\text{H}^+]_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ éq.g.l}^{-1}$$

$$[\text{H}^+]_t = 1,66 \cdot 10^{-2} + 6,27 \cdot 10^{-3} = 0,0233 \text{ éq.g.l}^{-1}$$

Soit:

$$\text{pH} = 1,63$$

Enoncé 3

Les constantes des deux couples acide-base HA et HB sont respectivement: K₁ = 2.10⁻⁵ et K₂ = 6.10⁻⁵

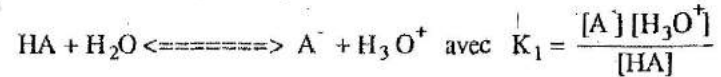
1) Quelle est l'expression de la concentration en H⁺, en fonction de K₁, K₂, C₁ et C₂ d'une solution contenant un mélange des deux acides faibles aux concentrations respectives C₁ = 0,05 mol.l⁻¹ et C₂ = 0,01 mol.l⁻¹ ?

2) Calculer le pH d'une solution contenant 200 cm³ de chaque acide.

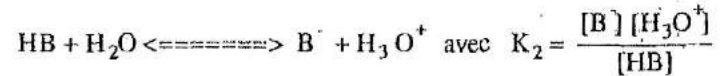
Corrigé

1) Soient HA et HB les deux acides ayant respectivement K₁ et K₂ comme constantes d'acidités, C₁ et C₂ comme concentration dans le mélange.

HA dans l'eau donne lieu à l'équilibre



de même HB donne :



Les équations de conservation de la masse donnent :

$$C_1 = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$$

$$C_2 = [\text{HB}] + [\text{B}^-]$$

L'équation d'électroneutralité de la solution donne :

$$[\text{OH}^-] + [\text{A}^-] + [\text{B}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

La combinaison des cinq équations précédentes donne, en tenant compte des approximations suivantes :

[OH⁻] est très faible dans la solution

$$[\text{A}^-] \ll [\text{HA}] ; [\text{B}^-] \ll [\text{HB}]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 C_1 + K_2 C_2}$$

2) Soit un mélange constitué de 200 ml de HA et 200 ml de HB,
 $C_1 = 0,025 \text{ M}$ et $C_2 = 0,05 \text{ M}$. Dans ce cas:

$$\text{pH} = 3,04$$

A partir de la valeur du pH obtenu, on peut vérifier les approximations faites précédemment:

$$\text{pH} = 3,04, \text{ soit : } [\text{H}_3\text{O}^+] = 8,94 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{et } [\text{OH}^-] = 1,12 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$$

On constate que $[\text{OH}^-]$ est très faible

La même vérification peut être faite pour $[\text{A}^-]$ et $[\text{B}^-]$.

Enoncé 4

Quelle est la concentration d'une solution d'acide benzoïque dont le pH est égale à 4 :

On donne :

$$\text{pK}_a (\text{acide benzoïque}) = 4,7.$$

Corrigé

La valeur du pK_a de l'acide benzoïque montre que ce dernier est un acide faible. L'expression du pH d'une solution d'acide benzoïque est donc :

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_a - \log C) \text{ ou } 4 = 1/2 (4,7 - \log C)$$

Soit :

$$C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$$

Enoncé 5

Quel volume de solution d'acide acétique de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ faut-il ajouter à 100 ml d'une solution de phénate de sodium de concentration $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ pour obtenir une solution de pH égal à 6 ?

On donne :

$$\text{pK}_a (\text{acide acétique}) = 4,75$$

$$\text{pK}_a (\text{phénol}) = 9,9$$

Corrigé

Une solution contenant $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ de phénate de sodium a un pH défini par la relation.

$$\text{pH} = 7 + 1/2 (\text{pK}_a + \log C)$$

$$= 7 + 1/2 (9,9 + \log 10^{-2})$$

Soit :

$$\text{pH} = 10,95$$

Si on ajoute de l'acide acétique sur une solution de phénate de sodium, il y a neutralisation de l'acide par la base selon :



t = 0	0	10^{-3}	0	0
après ajout de $v < v_e$	0	$10^{-3} \cdot 10^{-2} \cdot v$	$10^{-2} \cdot v$	$10^{-2} \cdot v$

Avant le point équivalent, le pH du mélange est donné par l'expression :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}$$

ou

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{1-x}{x}$$

avec:

$$x = \frac{v}{v_e}$$

où v = volume de CH_3COOH ajouté à l'instant t

v_e = volume de CH_3COOH ajouté à l'équivalence

Au $\text{pH} = 8,9$ correspond la valeur $x = 0,9$

le volume à l'équivalence est donc $v_e = 100 \text{ cm}^3$

Le volume d'acide acétique qu'il faut ajouter à 100 ml d'une solution $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ de phénate de sodium pour ramener le pH à 8,9 est :

$$v = x \cdot v_e = 0,9 \cdot 100$$

Soit:

$$v = 90 \text{ cm}^3$$

Enoncé 6

La concentration en ion OH^- d'une solution 0,1M d'acétate de sodium est $[\text{OH}^-] = 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$. Déterminer la constante K_e de dissociation ionique de l'eau à 25°C et le pH de l'eau pure à la même température. On donne :

$$pK_a(\text{acide acétique}) = 4,75.$$

Corrigé

L'acétate de sodium est une base faible, le pH d'une telle solution a pour expression :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7 + \frac{1}{2}(pK_a + \log C) \\ &= 7 + \frac{1}{2}(4,75 + \log 0,1) \end{aligned}$$

soit un $\text{pH} = 8,87$

La concentration en H^+ est $[\text{H}^+] = 1,33 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$

Le produit ionique de l'eau est :

$$\begin{aligned} K_e &= [\text{H}^+][\text{OH}^-] \\ &= 1,33 \cdot 10^{-9} \cdot 8 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

soit :

$$K_e = 1,0668 \cdot 10^{-14}$$

le pH de l'eau pure est donc :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \cdot \log(1,07 \cdot 10^{-14})$$

Numériquement :

$$\text{pH} = 6,98$$

Enoncé 7

On veut doser une solution d'acide chlorhydrique 0,1N par la soude 1N.

1) Quel volume de soude faut-il ajouter pour neutraliser 100 cm³ d'acide chlorhydrique ?

2) Donner l'expression du pH de la solution, au cours du dosage, en fonction de x ($x = v/v_e$), pour les deux cas suivants :

- a) $0 < x < 1$
- b) $x > 1$

Où :

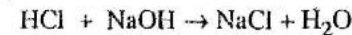
v = volume de soude versé à n'importe quel moment du dosage
 v_e = volume de soude versé au point équivalent.

Corrigé

1°) Le volume v_e de soude normale nécessaire pour neutraliser 100 cm³ de HCl 0,1N est :

$$v_e = \frac{100 \cdot 0,1}{1} = 10 \text{ cm}^3$$

2°) Au cours du dosage de l'acide chlorhydrique par la soude, la réaction suivante a lieu :



A t = 0	0,1	0	0
Au temps t	(1-x)/(10+x)	0	x/(10+x)

a) $x < 1$

Avant le point équivalent, le pH de la solution est donné par la quantité de HCl non neutralisé.

$$\text{pH} = -\log [\text{HCl}] = -\log \frac{1-x}{10+x}$$

b) $x > 1$

Après le point équivalent, le pH de la solution est donné par la quantité de NaOH en excès.

Soit :

$$\text{pH} = 14 + \log [\text{NaOH}]$$

ou :

$$\text{pH} = 14 + \log \frac{x-1}{10+x}$$

Enoncé 8

On dissout 1,06 g de Na_2CO_3 dans 100 cm^3 d'eau.

1) Quelle est la concentration C_0 et la normalité N_0 de cette solution ?

2) On ajoute à cette solution un volume v (cm^3) d'acide chlorhydrique 0,1 N. Quels sont les domaines de prédominance des espèces CO_3^{2-} , HCO_3^- et H_2CO_3 en fonction du pH ?

3) Pour quel pH et quelle valeur (x_1) de x ($x = v/v_e$) la concentration de HCO_3^- est-elle maximale ? Où :

v = volume de HCl ajouté à n'importe quel moment du dosage

v_e = volume de HCl ajouté au point équivalent.

4) Donner l'expression du pH en fonction de x pour $0 < x < x_1$ on donne :

$$\text{p}K_{a1} \text{ du couple } \text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^- = 6,4$$

$$\text{p}K_{a2} \text{ du couple } \text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} = 10,3$$

Corrigé

1°) 1,06 g de Na_2CO_3 dissous dans 100 cm^3 d'eau correspond à la concentration de :

$$C_0 = \frac{1,06}{106 \cdot 0,1} = 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$$

L'ion CO_3^{2-} en solution donne naissance à l'équilibre acido-basique global suivant :

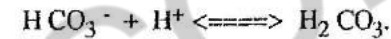


Il met en jeu deux acidités.

la normalité N_0 de la solution précédente est donc :

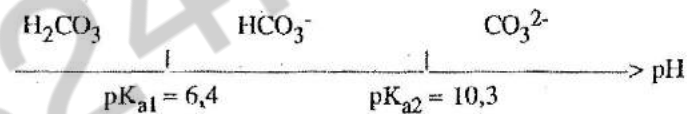
$$N_0 = 2 C_0 = 2 \cdot 10^{-1} \text{ eq.g.l}^{-1}$$

2°) Les différents ions carbonates, donnent naissance à deux équilibres acide base successifs :



La prédominance d'un équilibre par rapport à l'autre et d'une espèce par rapport à l'autre est fonction du pH de la solution.

Le domaine de stabilité de chaque espèce carbonate est illustré sur le schéma suivant :



3°) La neutralisation d'une solution de carbonate de sodium par l'acide chlorhydrique permet dans un premier temps de transformer les ions carbonate CO_3^{2-} en ions hydrogencarbonate HCO_3^- suivant l'équilibre.



Puis dans un second temps de transformer les ions HCO_3^- en H_2CO_3 . Au fur et à mesure que la concentration de CO_3^{2-} diminue, celle de HCO_3^- augmente.

La neutralisation de 100 cm^3 de Na_2CO_3 0,2N par HCl 0,1N nécessite :

$$v_e = \frac{0,2 \cdot 100}{0,1} = 200 \text{ cm}^3$$

La transformation de tous les ions CO_3^{2-} en HCO_3^- correspond à l'ajout d'un volume de HCl égal à $v = v_e/2 = 100 \text{ cm}^3$.

Soit :

$$x = x_1 = \frac{v}{v_e} = \frac{100}{200} = 0,5$$

Dans ce cas la concentration des ions HCO_3^- est maximale et vaut :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{0,2 \cdot 100}{200} = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$$

4°) Cas où $0 < x < x_1$:

Pour $v < 100 \text{ cm}^3$, la solution contient simultanément CO_3^{2-} et HCO_3^- .
Leur concentration en fonction de x est donnée par :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{100 C_0 - 0,1 v}{100 + v} = \frac{\frac{100 C_0 - 0,1 v}{v_e}}{\frac{100 + v}{v_e}}$$

Soit :

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{0,05 - 0,1 x}{0,5 + x}$$

De même :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{0,1 v}{100 + v} = \frac{0,1 \frac{v}{v_e}}{100 + v}$$

Soit :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{0,1 x}{0,5 + x}$$

Le pH de la solution est donné par la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10,3 + \log \frac{0,5 - x}{x}$$

On constate que :

- pour $x = 0,25$ $\text{pH} = \text{p}K_{a2}$
la courbe $\text{pH} = f(x)$ présente un point d'inflexion.
- pour $x = 0,5$

La courbe $\text{pH} = f(x)$ présente une variation importante de pH. C'est le point pour lequel la concentration des ions HCO_3^- est maximale. Ce point correspond aussi à la neutralisation totale de la première acidité de l'ion CO_3^{2-} .