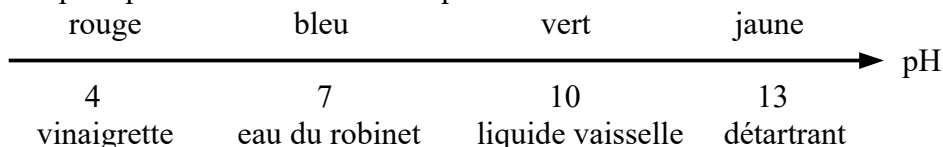


**TD n°1 – CORRECTION**  
**AQ1 – LES RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES**

**Correction AQ1-1 (\*) : Le chou rouge, un indicateur coloré naturel**

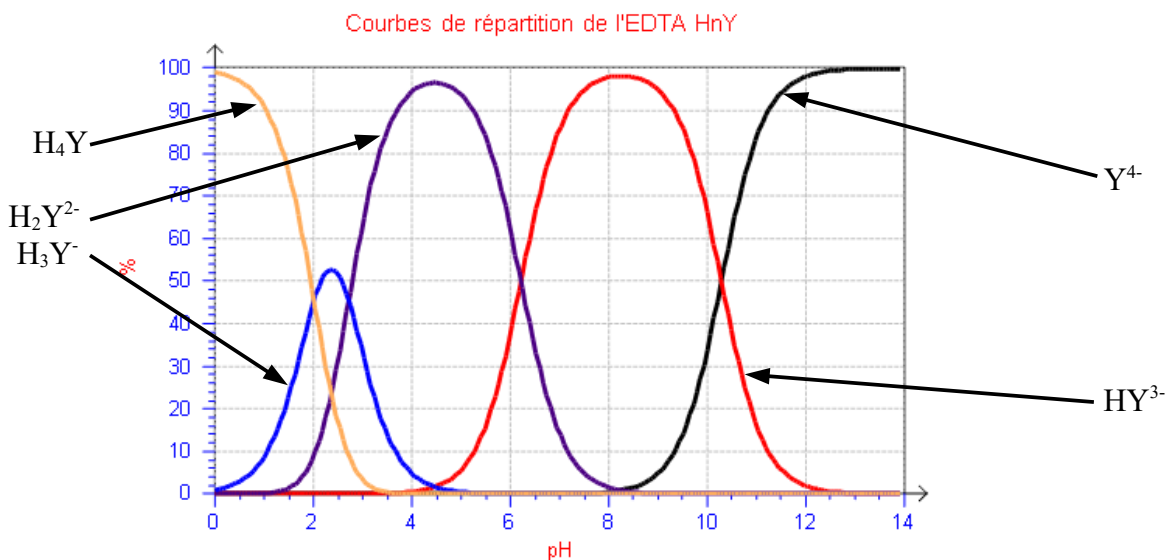
C'est un exercice qui teste votre culture générale sur la connaissance des domaines de pH de certaines solutions de la vie quotidienne.

Couleur de l'espèce prédominante suivant le pH :



**Correction AQ1-2 (\*) : Courbes de distribution de l'EDTA**

1.  
Il y a cinq courbes donc 5 espèces. **L'EDTA est alors un tétraacide (n=4).**
2.  
Les quatre acidités correspondent **aux quatre H des fonctions acide carboxylique (-COOH).**
- 3.

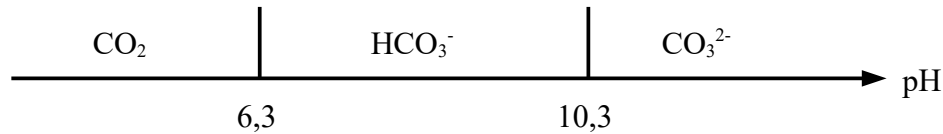


4.  
Les  $pK_a$  se déterminent par lecture du pH aux intersections des courbes des couples conjugués.  
 $H_4Y / H_3Y^-$              $pK_{a1} = 2,0$   
 $H_3Y^- / H_2Y^{2-}$          $pK_{a2} = 2,6$   
 $H_2Y^{2-} / HY^{3-}$          $pK_{a3} = 6,2$   
 $HY^{3-} / Y^{4-}$              $pK_{a4} = 10,3$

### Correction AQ1-3 (\*\*): Composition d'une solution

1.

Diagramme de prédominance :



2.

La dissolution a lieu dans une solution tampon donc le pH ne varie que très peu à l'ajout du carbonate de calcium. À l'équilibre, le pH de la solution vaut donc 8,0.

À ce pH, c'est **HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> qui prédomine**. Tous les ions carbonate sont désormais sous forme de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1,06/106 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n(\text{CO}_3^{2-})_0 = n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \text{ car } \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$$

$$n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{CO}_3^{2-})_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = n(\text{HCO}_3^-) / V = 10^{-2} / 0,1$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3.

**Les deux autres espèces (CO<sub>2</sub> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) sont négligeables devant HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.**

Néanmoins on peut calculer leur concentration grâce aux K<sub>a</sub>.

$$K_{a1} \text{ permet de calculer } [\text{CO}_2] : K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]}$$

$$\text{soit } [\text{CO}_2] = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} = \frac{10^{-1} \cdot 10^{-8}}{10^{-6,3}} = 10^{-2,7}$$

$$[\text{CO}_2] = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_{a2} \text{ permet de calculer } [\text{CO}_3^{2-}] : K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\text{soit } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-10,3} \cdot 10^{-1}}{10^{-8}} = 10^{-3,3}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4.

Dans une solution tampon de pH = 10,0, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sont présents en quantité comparable après dissolution.

$$\text{On a } n(\text{CO}_3^{2-})_0 = n(\text{CO}_3^{2-}) + n(\text{HCO}_3^-).$$

$$\text{c'est à dire } [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] = n(\text{CO}_3^{2-})_0 / V = 10^{-2} / 0,1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{mais on a aussi } K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{cela donne } \frac{K_{a2} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + [\text{HCO}_3^-] = 1,0 \cdot 10^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{1,00 \cdot 10^{-1}}{\left(\frac{K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + 1\right)}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{1,00 \cdot 10^{-1}}{\left(\frac{10^{-10,3}}{10^{-10}} + 1\right)}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 1,00 \cdot 10^{-1} - [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

[CO<sub>2</sub>] peut se calculer grâce à K<sub>a1</sub>.

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]}$$

$$\text{soit } [\text{CO}_2] = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} = \frac{6,7 \cdot 10^{-2} \times 10^{-10}}{10^{-6,3}}$$

$$[\text{CO}_2] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### Correction AQ1-4(\*) : Diagramme de distribution d'un diacide – Simulation Python

1.

$$K_{a1} = \frac{[H^+].[HA^-]}{[H_2A]}$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+].[A^{2-}]}{[HA^-]}$$

2.

$$c = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$$

$$[HA^-] = K_{a1} \cdot [H_2A] / [H^+]$$

$$[A^{2-}] = K_{a2} \cdot [HA^-] / [H^+] = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [H_2A] / [H^+]^2$$

$$\text{Il vient : } c = [H_2A] + K_{a1} \cdot [H_2A] / [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [H_2A] / [H^+]^2$$

$$c = [H_2A] \cdot (1 + K_{a1} / [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} / [H^+]^2)$$

$$[H_2A] = c / (1 + K_{a1} / [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} / [H^+]^2)$$

$$\text{pourcentage de } H_2A : p(H_2A) = [H_2A] / c \times 100 = 100 / (1 + K_{a1} / [H^+] + K_{a1} \cdot K_{a2} / [H^+]^2)$$

$$\text{pourcentage de } HA^- : p(HA^-) = K_{a1} \cdot p(H_2A) / [H^+]$$

$$\text{pourcentage de } A^{2-} : p(A^{2-}) = 100 - p(H_2A) - p(HA^-)$$

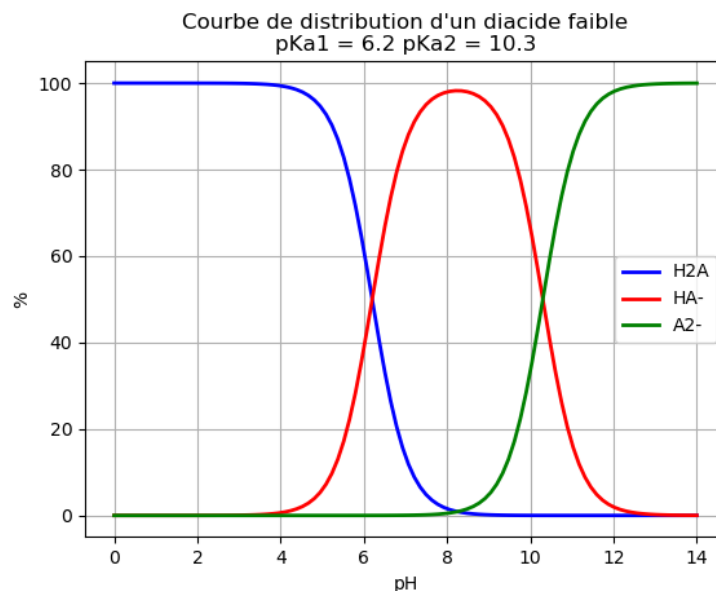
3.

$$H = 10^{** - PH}$$

$$A = 100 / (1 + Ka1 / H + Ka1 * Ka2 / H ** 2)$$

$$B = Ka1 * A / H$$

$$C = 100 - A - B$$



### Correction AQ1-5 (\*) : Prévisions de réactions acido-basiques

1.  
Échelle de  $pK_a$  :

base	$pK_a$	acide
$\text{OH}^-$	14	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{NH}_3$	9,2	$\text{NH}_4^+$
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	4,8	$\text{CH}_3\text{COOH}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	4,5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$
$\text{NO}_2^-$	3,3	$\text{HNO}_2$
$\text{H}_2\text{O}$	0	$\text{H}_3\text{O}^+$

2.  
 $\text{HNO}_2 + \text{NH}_3 = \text{NO}_2^- + \text{NH}_4^+$

$$\log K = (9,2 - 3,3) = 5,9$$

$K = 10^{+5,9}$  l'équilibre est fortement déplacé dans le sens direct ( $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NH}_4^+$  sont quantitativement présents)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NH}_4^+ = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{NH}_3$

$$\log K = (4,5 - 9,2) = -4,7$$

$K = 10^{-4,7}$  l'équilibre est faiblement déplacé dans le sens direct ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  et  $\text{NH}_4^+$  sont quantitativement présents)

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$

$$\log K = (4,5 - 4,8) = -0,3$$

$K = 10^{-0,3}$  l'équilibre est moyennement avancé (les quatre espèces sont quantitativement présentes)

**Correction AQ1-6 (\*\*): Détermination d'un état final**

Espèces présentes initialement :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+$  (0,10),  $\text{OH}^-$  (0,10),  $\text{NH}_4^+$  (0,10),  $\text{Cl}^-$  (0,10),  $\text{H}_2\text{S}$  (0,10)  
 Échelle de  $\text{pK}_a$  :

base	$\uparrow$ $\text{pK}_a$	acide
$\text{OH}^-$	14	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{S}^{2-}$	13	$\text{HS}^-$
$\text{NH}_3$	9,2	$\text{NH}_4^+$
$\text{HS}^-$	7	$\text{H}_2\text{S}$
$\text{H}_2\text{O}$	0	$\text{H}_3\text{O}^+$



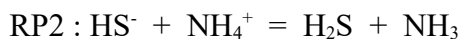
$\log K_{\text{RP1}} = (14 - 7) = 7$

$K_{\text{RP1}} = 10^{+7}$  réaction considérée comme totale

$\text{mol.L}^{-1}$	$\text{H}_2\text{S} + \text{OH}^- = \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$		
EI	0,1	0,1	0
EF	$\varepsilon$	$\varepsilon$	0,1

Espèces présentes initialement :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+$  (0,10),  $\text{NH}_4^+$  (0,10),  $\text{Cl}^-$  (0,10),  $\text{HS}^-$  (0,10)  
 Échelle de  $\text{pK}_a$  :

base	$\uparrow$ $\text{pK}_a$	acide
$\text{OH}^-$	14	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{S}^{2-}$	13	$\text{HS}^-$
$\text{NH}_3$	9,2	$\text{NH}_4^+$
$\text{HS}^-$	7	$\text{H}_2\text{S}$
$\text{H}_2\text{O}$	0	$\text{H}_3\text{O}^+$



$\log K_{\text{RP2}} = (7 - 9,2) = -2,2$

$K_{\text{RP2}} = 10^{-2,2}$  cette RP est l'équilibre de contrôle qui fixe les concentrations

$\text{mol.L}^{-1}$	$\text{HS}^- + \text{NH}_4^+ = \text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$			
EI	0,1	0,1	0	0
EF	$0,1-x$	$0,1-x$	$x$	$x$

$K_{\text{RP2}} = x^2 / (0,1-x)^2$

hyp :  $x \ll 0,1$

$K_{\text{RP2}} = x^2 / 0,1^2$

$x = (10^{-2,2} \cdot 10^{-2})^{1/2} = 10^{-2,1}$

on a bien  $x = 10^{-2,1} < 0,1/10 = 10^{-2}$  l'hypothèse est validée

**État final :**

**Espèces quantitativement présentes :  $\text{HS}^-$  à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{NH}_4^+$  à  $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$**

**Autres espèces :  $\text{H}_2\text{S}$  à  $10^{-2,1} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) et  $\text{NH}_3$  à  $10^{-2,1} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )**

**Les autres espèces ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) sont calculables via  $K_a$  et  $K_c$  mais seront encore plus négligeables.**

**Correction AQ1-7 (\*\*): pH d'une solution d'amphotère**

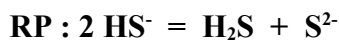
1.



Espèces présentes initialement :  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HS}^-$   
 $[\text{HS}^-] = 0,10/0,10 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Échelle de  $\text{pK}_a$  :

	$\text{pK}_a$	
base	↑	acide
$\text{OH}^-$	14	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{S}^{2-}$	13	$\text{HS}^-$
$\text{HS}^-$	7	$\text{H}_2\text{S}$
$\text{H}_2\text{O}$	0	$\text{H}_3\text{O}^+$



$\log K = (7 - 13) = -6$

**$K = 10^{-6,0}$**  cette RP est l'équilibre de contrôle qui fixe les concentrations

2.

$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$2 \text{HS}^-$	$=$	$\text{H}_2\text{S}$	$+$	$\text{S}^{2-}$
EI	1		0		0
EF	1-2x		x		x

$K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}]$

$K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{S}^{2-}]/[\text{HS}^-]$

3.

$K_{a1}\cdot K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2\cdot[\text{S}^{2-}]/[\text{H}_2\text{S}]$

or d'après le tableau d'avancement  $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}]$

$K_{a1}\cdot K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$

$\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2} = 2\cdot\text{pH}$

d'où  $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})$

Rem : cas intéressant, le pH d'une solution d'amphotère est indépendant de la concentration de l'amphotère. Néanmoins, ce n'est pas une solution tampon, même si le pH ne varie pas à la dilution, l'ajout d'acide ou de base fait varier fortement le pH. On parle de solution pseudo-tampon.

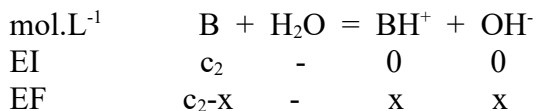
### Correction AQ1-8 (\*) : Réalisation de solutions

- Solution de  $(\text{Na}^+ ; \text{OH}^-)$  à  $c_1 \text{ mol.L}^{-1}$   
 $\text{pH} = 9,0$  donc  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$   
 $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-]$   
Il en résulte  $[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-9} = 10^{-5}$

#### Solution de $(\text{Na}^+ ; \text{OH}^-)$ à $c_1 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH de 9,0.

- Solution de B ( $\text{pK}_a$  ?) à  $c_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

B dans l'eau donne :



On souhaite  $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  pour avoir un  $\text{pH} = 9,0$ .

d'où  $x = 10^{-5}$

$K_a = [\text{B}].[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{BH}^+]$  par définition du  $K_a$

avec  $[\text{B}] = c_2 - x = 0,1 - 10^{-5} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 9$ )

$[\text{BH}^+] = x = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

$K_a = 0,1 \times 10^{-9} / 10^{-5} = 10^{-5}$

$\text{pK}_a = 5,0$

#### Solution de B de $\text{pK}_a(\text{BH}^+/\text{B}) = 5,0$ à $c_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH de 9,0.

- Solution de  $\text{NH}_4^+$  à  $c_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{NH}_3$  à  $c_4 \text{ mol.L}^{-1}$

Le pH d'une solution constituée d'un acide et de sa base conjuguée est donné par :

$\text{pH} = \text{pK}_a + \log [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$  on a aussi utiliser  $K_a = [\text{NH}_3].[\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{NH}_4^+]$  au choix

$\text{pH} = \text{pK}_a + \log(c_4/c_1)$

$c_4 = c_1 \cdot 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}$

$c_4 = 0,20 \times 10^{9,0 - 9,2}$

$c_4 = 0,13 \text{ mol.L}^{-1}$

#### Solution de $\text{NH}_4^+$ à $c_1 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{NH}_3$ à $c_4 = 0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH de 9,0.

### Correction AQ1-9 (\*\*): Préparation d'une solution tampon

Il faut réaliser un mélange  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  en proportion adéquate.

On ne dispose pas de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , il faut donc le créer in situ selon :



$$\text{EI} \quad \quad n_1 \quad \quad n_2 \quad \quad 0$$

$$\text{EF} \quad \quad n_1 - n_2 \quad \quad \varepsilon \quad \quad n_2$$

Concentration du tampon de  $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$  :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,30$$

Tampon pH 4,5

$$K_a = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] / [\text{CH}_3\text{COOH}] = K_a / [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,8} / 10^{-4,5} = 10^{-0,3} = 0,50$$

on obtient  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,50 \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]$

$$\text{soit } [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot (1 + 0,50) = 0,30$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{et donc } [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$n_2 = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot V = 0,10 \times 5 = 0,50 \text{ mol}$$

$$n_1 - n_2 = [\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot V = 0,20 \times 5 = 1,0 \text{ mol}$$

$$\text{soit } n_1 = 1,50 \text{ mol}$$

$$n_1 = C_1 \cdot V_1 = 2,0 \cdot V_1 \text{ d'où } V_1 = 0,75 \text{ L}$$

$$n_2 = C_2 \cdot V_2 = 2,5 \cdot V_2 \text{ d'où } V_2 = 0,20 \text{ L}$$

#### Préparation :

**Dans une fiole jaugée de 5 L, on introduit 750 mL (éprouvette graduée de 1 L) de la solution d'acide éthanoïque à  $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$  et 200 mL (éprouvette graduée de 250 mL) de la solution de potasse à  $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Puis on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée. On homogénéise.**



### Correction AQ1-10 (\*\*): Pouvoir tampon

1.

Le pH souhaité étant égal au  $pK_a$  du couple, on a  $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$  dans la solution tampon. Les concentrations de deux solutions mères étant égales, **il suffit de mélanger 500 mL de chaque solution.**

2.

Avant l'ajout, les deux solutions ont été diluées par deux donc :  
 $[CH_3COOH] = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[CH_3COO^-] = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Les ions  $OH^-$  ajoutés vont consommer  $CH_3COOH$  selon :



Le volume de la solution restant à 1 L (on néglige l'ajout de 1 mL),  
 $[CH_3COOH] = 0,499 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[CH_3COO^-] = 0,501 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Le pH est donné par  $pH = pK_a + \log ([CH_3COO^-]/[CH_3COOH])$

$pH = 4,8017\dots$

**Après l'ajout le pH reste égal à 4,8.**

3.

Pour 1 L d'eau pure, le pH initial vaut 7,0.

Après l'ajout le  $OH^-$  (qui ne réagit sur rien),  $[OH^-] = n(OH^-)/V = 1,0 \times 10^{-3} / 1 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$[H_3O^+] = K_w/[OH^-] = 10^{-14} / 10^{-3} = 10^{-11}$

soit  $pH = 11,0$

**Dans l'eau pure, le même ajout augmente le pH de 4 unités.**