

## Réactions en solution aqueuse

## TD Equilibres acido-basiques

Exercice 1 :

On mélange 10,0 ml d'une solution d'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  à 0,020 mol/L et 10,0 ml de solution d'ammoniac  $\text{NH}_3$  à 0,040 mol/L.

Déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre.

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

$$pK_A(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-)=3,2$$

Exercice 2 :

On mélange 10,0 ml d'une solution d'éthanoate de sodium à 0,020 mol/L et 10,0 ml de solution de chlorure d'ammonium à 0,020 mol/L.

Déterminer l'avancement de la réaction à l'équilibre.

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

$$pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-)=4,7$$

Exercice 3 : Calcul du pH pour une solution d'acide fort :

On dissout  $C=1,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L de chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}$  dans l'eau.

Déterminer le pH

Exercice 4 : Calcul du pH pour une solution d'acide faible :

On dissout  $C=1,0 \cdot 10^{-1}$  mol/L d'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}$  dans l'eau. On donne  $pK_A=3,8$ . Calculer le pH de la solution.

Exercice 5 :

Calcul du pH pour un mélange acide et base conjuguée.

On mélange  $C_b=1,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L d'ammoniaque  $\text{NH}_3$  avec  $C_a=2,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-$ )

Calculer le pH.

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

Exercice 6 :

On dissout  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol/L de fluorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) dans l'eau (récipient de 1 L).

Calculer le pH.

On donne :

$$pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)=pK_1=9,2$$

$$pK_A(\text{HF}/\text{F}^-)=pK_2=3,2$$

Exercice 7: Diacide

Soit le diacide  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ( $pK_1=1,8$  ;  $pK_2=7,2$ ). On prend une solution de ce diacide à  $C=0,1$  mol/L. Déterminer le pH de la solution.

Exercice 8 :

1) Calculer le pH d'une solution à 0,1 mol/L d'acide éthanoïque. On donne :

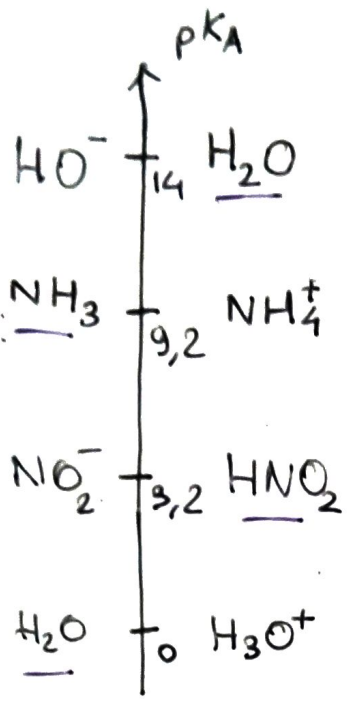
$$pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-)=4,7$$

2) Calculer le % de chaque espèce  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  ;  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$

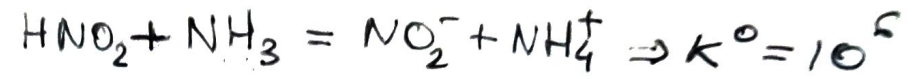
3) Même question si  $C=0,001$  mol/L.

EXERCICES

1



la prédominance ( $\neq / \neq$ ):

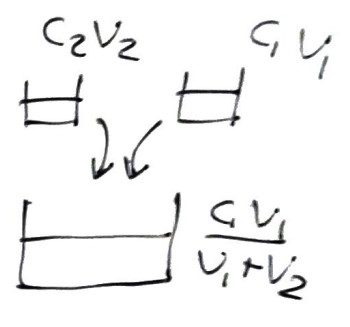


EI [mol·L<sup>-1</sup>]

0,01	0,02	0	0
------	------	---	---

eq

0,01 - x <sub>eq</sub>	0,02 - x <sub>eq</sub>	x <sub>eq</sub>	x <sub>eq</sub>
------------------------	------------------------	-----------------	-----------------



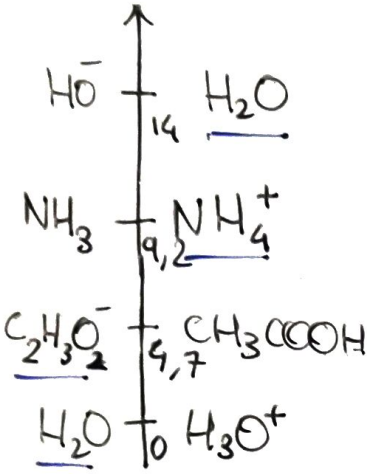
LAW

$$Q_{eq} = K^0 = \frac{x_{eq}^2}{(0,01 - x_{eq})(0,02 - x_{eq})}$$

$$x_{eq} = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

EXSEEQACBAS

2 chlorure d'ammonium:  $(Cl^-, NH_4^+)$   
 éthanoate de sodium:  $(CH_3COO^-, Na^+)$



prépondérante:  $K^0 = 10^{-4,5}$

Chemical equation:  $NH_4^+ + CH_3COO^- = NH_3 + CH_3COOH$

EI	$NH_4^+$	$CH_3COO^-$	$NH_3$	$CH_3COOH$
(mol·L <sup>-1</sup> )	0,01	0,01	0	0
éq	$0,01 - x_{eq}$	$0,01 - x_{eq}$	$x_{eq}$	$x_{eq}$

LAM:

$$K^0 = Q_{eq} = \frac{[NH_3]_{eq} [CH_3COOH]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq} [CH_3COO^-]_{eq}}$$

$$= \frac{x_{eq}^2}{(0,01 - x_{eq})^2}$$

ic  $x_{eq} = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

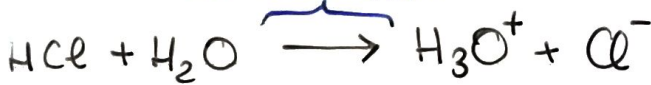
Ainsi  $pH = pK_A(NH_3/NH_4^+) + \log \frac{[NH_3]_{eq}}{[NH_4^+]_{eq}}$

$$= pK_A(CH_3COO^-/CH_3COOH) + \log \frac{[CH_3COO^-]_{eq}}{[CH_3COOH]_{eq}}$$

$$= 6,9$$

3

car acide fort



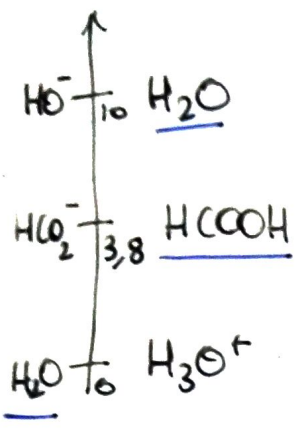
EI	c	/	0	0
EF	0	/	c	c

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

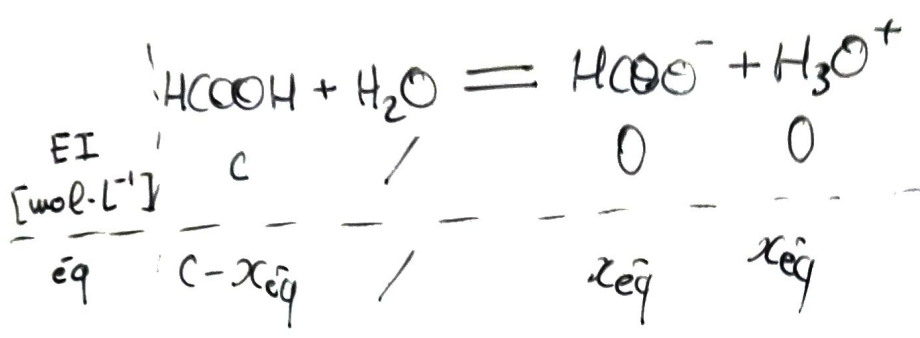
$$= -\log c = pC$$

$$= 2$$

4



prépondérante:  $K^0 = 10^{-3,8} = K_A$



**Meth 1** Systematique  
LAM

$$K^0 = K_A = \frac{x_{éq}^2}{c - x_{éq}} \Leftrightarrow x_{éq} = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

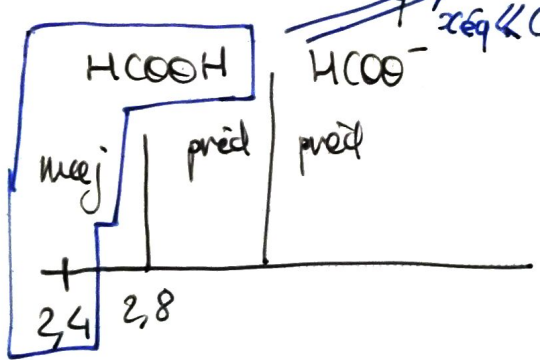
$$pH = -\log x_{éq} = 2,4$$

**Meth 2** Plus efficace

$K_A \ll 1 \Rightarrow$  quasi-nulle ( $x_{éq} \rightarrow 0$ )

$$K_A = \frac{x_{éq}^2}{c - x_{éq}} \approx \frac{x_{éq}^2}{c} \Leftrightarrow x_{éq} \approx \sqrt{K_A c}$$

$[H_3O^+]$



$$pH = -\log \sqrt{K_A c}$$

$$= \frac{1}{2} (-\log K_A - \log c)$$

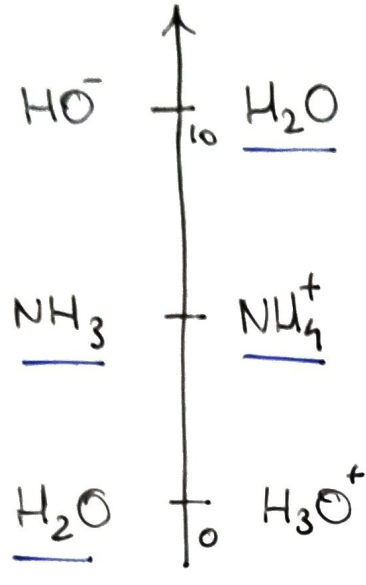
$$= \frac{1}{2} (pK_A + pC)$$

$$= \frac{1}{2} (3,8 + 1)$$

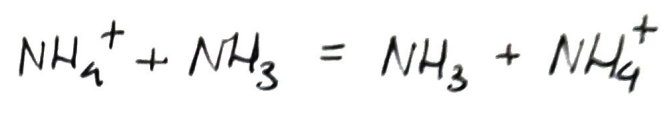
$$= 2,4$$

$=$  (Meth 1) . pH

5



prépondérante:  $K^0 =$



$$[NH_4^+] = C_a \quad \forall t$$

$$[NH_3] = C_b$$

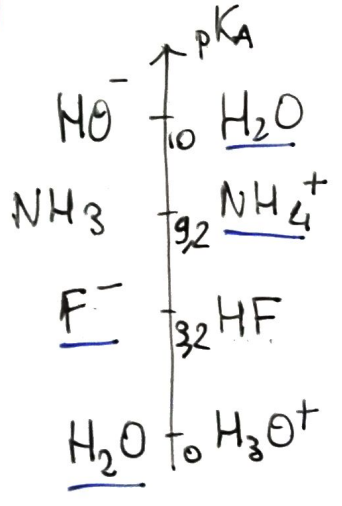
$$pH = pK_A + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$= pK_A + \log \frac{C_b}{C_a}$$

$$= pK_A + \log \frac{10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}}$$

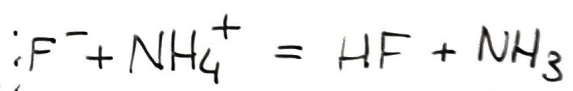
$$= 8,9$$

6



fluorure  $\rightarrow F^-$  donc fluorure d'ammonium:  $(F^-, NH_4^+)$

prépondérante:  $K^0 = 10^{-6}$



$F^-$	$NH_4^+$	$HF$	$NH_3$
$10^{-2}$	$10^{-2}$	0	0
$10^{-2} - x_{eq}$	$10^{-2} - x_{eq}$	$x_{eq}$	$x_{eq}$

LAM

$$K^0 = Q_{eq} = \frac{x_{eq}^2}{(10^{-2} - x_{eq})^2}$$

$$\Rightarrow x_{eq} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$pH = pK_A(HF/F^-) + \log \frac{[F^-]_{eq}}{[HF]_{eq}} = 6,2 \text{ (vérifier aussi avec l'autre)}$$



7

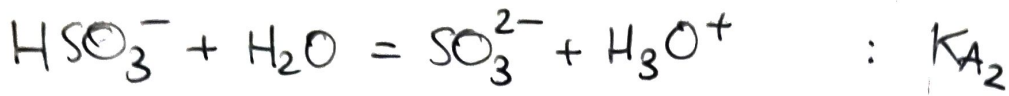
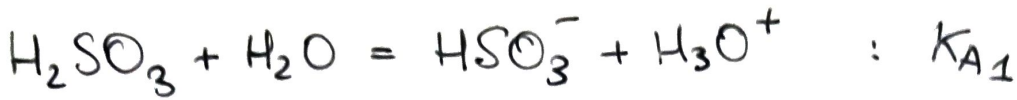
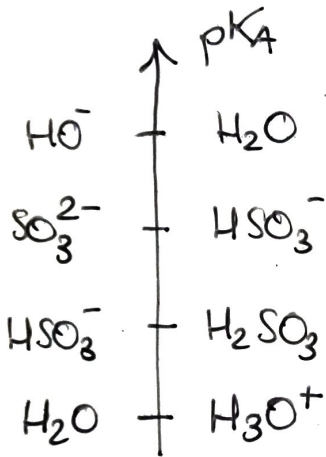
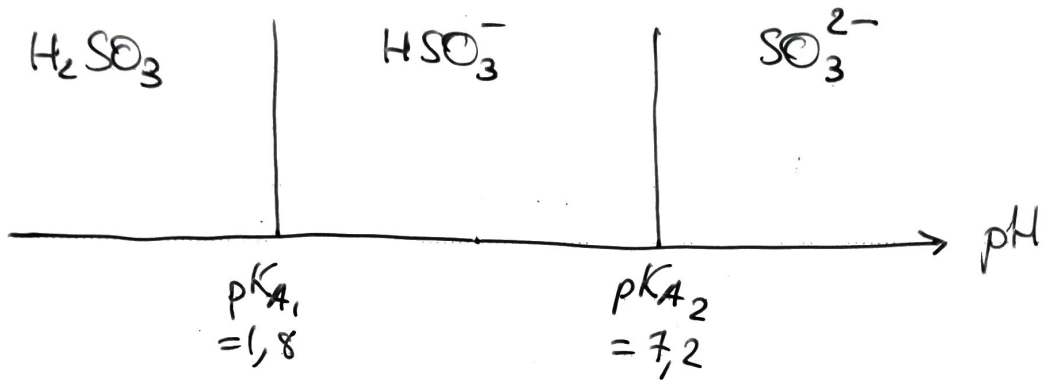
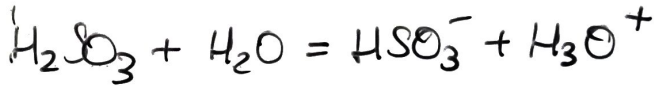


diagramme de prééd



prépondérante:



$$\begin{array}{c} \text{E I} \\ \text{[mol}\cdot\text{L}^{-1}] \end{array} \left( \begin{array}{ccc|cc} \text{C} & / & 0 & 0 \\ \hline \text{C} - x_{\text{eq}} & / & x_{\text{eq}} & x_{\text{eq}} \end{array} \right)$$

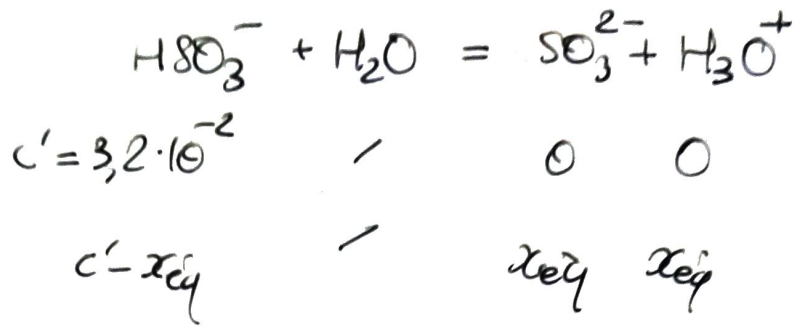
$$K^0 = K_{A1} = \frac{x_{\text{eq}}^2}{\text{C} - x_{\text{eq}}} = 10^{-\text{pKa}_1} = 10^{-1,8}$$

$$\Rightarrow x_{\text{eq}} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log x_{\text{eq}} = 1,5$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{SO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

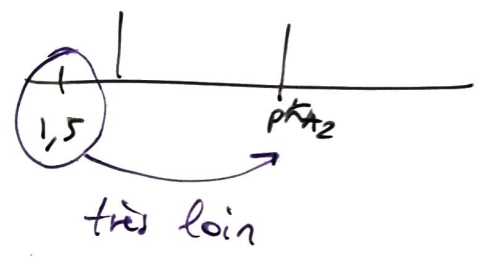
**Meth 1**



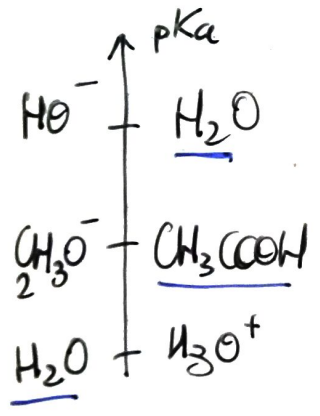
LAM :  $K_{A2} = \frac{x_{\text{eq}}^2}{c' - x_{\text{eq}}} = 10^{-7,2} \dots$

**Meth 2**

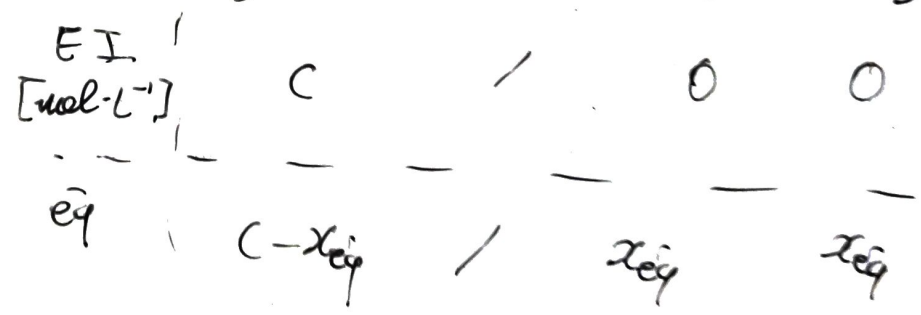
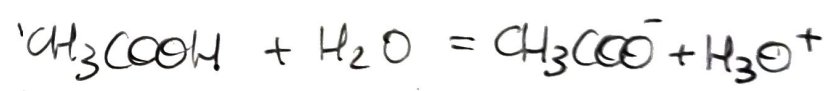
La 2<sup>ème</sup> acidité est négligeable



**8 / 1**



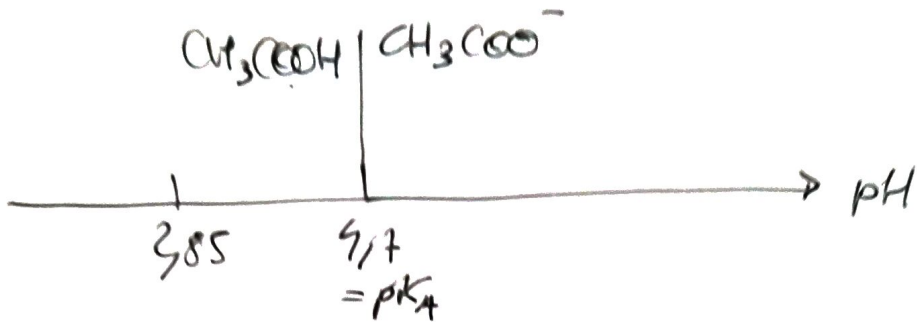
prédonnante :  $K_A = 10^{-pK_A} = 10^{-4,7}$



$$K_A = \frac{x_{\text{eq}}^2}{c - x_{\text{eq}}} \sim \frac{x_{\text{eq}}^2}{c} \quad (**)$$

$$x_{\text{eq}} = \sqrt{K_A c} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_A + \text{p}C) = 2,85$$

prover (★):



hyp.  $x_{eq} \ll C$  valable

8/2

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq} = 10^{-3,85} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

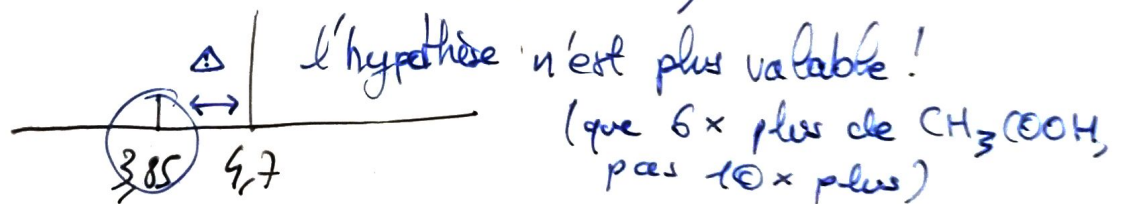
$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq} = 10^{-1} - 1,4 \cdot 10^{-3} = 9,86 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\% \text{CH}_3\text{COO}^- = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{eq} + [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{eq}} = \frac{1,4 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 1,4 \%$$

$$\% \text{CH}_3\text{COOH} = 100\% - \% \text{CH}_3\text{COO}^- = 98,6 \%$$

8/3

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_A + \text{p}C) = \frac{1}{2}(4,7 + 3) \neq 3,85$$



$$K_A = \frac{x_{eq}^2}{C - x_{eq}} \Rightarrow x_{eq} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 3,88$$

$$\% \text{CH}_3\text{COO}^- = \frac{1,3 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 13 \%$$

$$\% \text{CH}_3\text{COOH} = 87 \%$$