

TD : Equilibres acide/base

I- Produit ionique de l'eau et pH des solutions aqueuses

En considérant qu'à 37°C, le produit ionique (K_e) de H_2O est tel que $pK_e=13,6$:

- 1) Calculer dans ce cas, le pH d'une solution neutre.
- 2) Déterminer à $pH=3$, la concentration des anions hydroxyles (OH^-).

Corrigé

1) Le produit ionique, K_e , de l'eau est donné par la relation :

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-14}$$

Les concentrations des ions H_3O^+ et OH^- dans une solution neutre, sont égales. D'où

$$K_e = [H_3O^+]^2 \rightarrow pK_e = 2pH \text{ et } pH = \frac{1}{2}pK_e = 6,8$$

2) Concentration des anions OH^- à $pH=3$

On sait que $pH + pOH = pK_e = 13,6$, ce qui permet d'obtenir $pOH = pK_e - pH$.

Ainsi pour $pH=3$, on a $pOH=10,6$. Par conséquent, la concentration des ions OH^- est :

$$[OH^-] = 2,5 \cdot 10^{-11} M$$

II- Préparation d'une solution d'une base (KOH)

On se propose de préparer 200 ml d'une solution décimolaire (0,1M) (solution A) de KOH par dissolution d'une masse, m , de cette base.

- 1) Calculer m .
- 2) Quel est le volume, V_a , de la solution A qu'il faut prélever pour préparer 250ml d'une solution $10^{-2} M$ KOH ?

Donnée : Masse molaire : $M(KOH)= 56,1g$

Corrigé

1) Calcul de la masse m

Le nombre de moles de KOH dans 200 est :

$$n = \frac{C_b V_b}{1000} = \frac{0,1 \times 200}{1000} \text{ mole} = 0,02 \text{ mole}$$

Ainsi on obtient $m = n \times M = 0,02 \times 56,1 g = 1,2 g$.

2) Soient X_A et X_B Le nombre de mole de OH^- contenu respectivement dans le volume V_A et V_B .

On a :

$$X_A = n = \frac{C_a V_a}{1000} \text{ et } X_B = \frac{C_b V_b}{1000}$$

$$\text{En tenant compte que } X_A = X_B = \frac{C_b V_b}{1000} = \frac{C_a V_a}{1000} \leftrightarrow V_a = \frac{C_b V_b}{C_a} = \frac{10^{-2} \times 250}{0,1} ml = 25 ml$$

Remarque : On constate que la solution B est obtenue en diluant 10 fois la solution A.

III- Préparation d'une solution acide par dilution d'une solution mère

On se propose de préparer 1,0 L d'une solution de H_2SO_4 0,2 mol.L⁻¹, à partir de l'acide sulfurique (H_2SO_4) commercial. Calculer le volume d'acide sulfurique H_2SO_4 , de densité 1,84, pur à 96% (en masse) qu'il faut utiliser pour préparer la solution acide considérée.
Donnée : **Masse molaire (M)** de H_2SO_4 , est $M = 98,08 \text{ g.mol}^{-1}$.

Corrigé

1) Soit V_A le volume de l'acide commercial qu'il faut prélever pour préparer la solution 0,02M H_2SO_4 . En tenant compte de la concentration C_A de l'acide (H_2SO_4) commercial, on peut écrire :

$$n = \frac{C_A V_A}{1000} = 0,2 \text{ mole} \rightarrow V_A = \frac{1000 \times 0,2}{C_A}$$

Le calcul de V_A requiert donc la connaissance de C_A , qui peut être déterminée à partir de la densité, d , et le pourcentage P . On a par définition

$$d = \frac{\text{masse d'un volume } V \text{ de } H_2SO_4}{\text{masse du même volume } V \text{ en eau}}$$

Si on considère que $V = 1 \text{ L}$, la masse m , de 1L de H_2SO_4 commercial est telle que

$$d = \frac{m}{1000} \rightarrow m = 1000 \times d$$

Puisque H_2SO_4 commercial étant non pur à 100%, on doit alors calculer la masse, $m_{H_2SO_4}$, de H_2SO_4 pur contenue dans 1 litre de l'acide commercial.

$$m_{H_2SO_4} = m \times \frac{P}{1000} = 10dP$$

Application numérique :

$d = 1,84$

$P = 96\%$

$M = 98,08 \text{ g.mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} m &= 1000 \times d = 1840 \text{ g/L} \\ m_{H_2SO_4} &= 10 \times 1,84 \times 96 = 1766,4 \text{ g} \end{aligned}$$

On sait que $m_{H_2SO_4} = n \times M$

Puisque le volume considéré est égal à 1 L, alors $n = C_A$. Par conséquent on a :

$$m_{H_2SO_4} = n \times M = C_A \times M \rightarrow C_A = \frac{m_{H_2SO_4}}{M} = \frac{10dP}{M} = \frac{1766,4}{98,08} = 18,01 \text{ moles/L}$$

Ainsi on obtient :

$$V_A = \frac{1000 \times 0,02}{C_A} = 11,06 \text{ ml}$$

IV- Dilution et pH d'un acide fort (HNO_3)- pH d'un acide fort

A- Le pH d'une solution (A) d'acide nitrique (HNO_3) est égal à 2. A partir de cette solution mère, on prépare diverses solutions diluées, en ajoutant un volume, V_{H_2O} , de l'eau distillée à 20 ml de la solution A. Calculer le pH des solutions suivantes :

a) Solution B : $V_{H_2O} = 15 \text{ ml}$.

b) Solution C : $V_{H_2O} = 20 \text{ ml}$.

c) Solution D : $V_{H_2O} = 25 \text{ ml}$.

Corrigé

HNO_3 est un acide fort, par conséquent le pH d'une solution de cet acide est égale à $pH = -\log C$, à condition que $C > 10^{-7} \text{ M}$.

C étant la concentration de HNO_3 qu'on doit d'abord calculer, afin de calculer le pH des autres solutions.

$$\text{pH} = -\log C = 2 \rightarrow C = 10^{-2} \text{ M}$$

a) Solution B : $V_{\text{H}_2\text{O}} = 15 \text{ ml}$.

Le pH de la solution (B) est celui de l'acide fort HNO_3 de concentration C_B . On a donc $\text{pH} = -\log C_B$. ON DOIT calculer C_B .

Le nombre de mole de HNO_3 dans la solution B est égal à celui prélevé de la solution A, de $V_A = 20 \text{ ml}$. En considérant que Le volume V_B est le volume total de la solution B on a :

$$V_B = V_{\text{H}_2\text{O}} + V_A \rightarrow V_B = 35 \text{ ml}$$

$$\frac{C_A V_A}{1000} = \frac{C_B V_B}{1000} \rightarrow C_B = \frac{C_A V_A}{V_B} = \frac{20 \times 10^{-2}}{35} \leftrightarrow C_B = 5,7 \times 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log C_B = 2,24$$

b) Solution C : $V_{\text{H}_2\text{O}} = 20 \text{ ml}$

$$V_B = 40 \text{ ml}$$

De la même façon on obtient pour la solution C :

$$C_C = \frac{C_A V_A}{V_C} = \frac{20 \times 10^{-2}}{40} \leftrightarrow C_C = 5 \times 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log C_C = 2,3$$

c) Solution D : $V_{\text{H}_2\text{O}} = 25 \text{ ml}$

$$V_B = 45 \text{ ml}$$

$$C_D = \frac{C_A V_A}{V_D} = \frac{20 \times 10^{-2}}{45} \leftrightarrow C_D = 4,4 \times 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = -\log C_D = 2,35$$

V- pH d'une solution d'une dibase forte

Le pH d'une solution d'hydroxyde de baryum ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) est égal à 10.

1) La dissolution de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dans l'eau étant totale, calculer la concentration molaire et la concentration massique de cette solution en considérant que la dissociation de $\text{Ba}(\text{OH})_{2\text{aqueux}}$ est aussi totale.

2) Déterminer, la masse m de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dissoute dans 500ml d'eau distillée.

Donnée : masse molaire $M(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 171 \text{ g}$

Solution

1) La dissolution de $\text{Ba}(\text{OH})_2$

$\text{Ba}(\text{OH})_{2\text{aqueux}}$ est totalement dissociée dans l'eau.

Tableau d'avancement :

	$\text{Ba}(\text{OH})_{2\text{aqueux}}$	$\rightarrow$	Ba^{2+}	+	2OH^-
Initialement	C		0		$(10^{-7} \text{ M}) \approx 0$
Avancement	-C		+C		+2C
Equilibre	0		C		2C

- Calcul de la concentration molaire C

$$[\text{OH}^-] = 2C \rightarrow 2\text{pOH} = -\log([\text{OH}^-]) = -\log 2C = 14 - \text{pH} = 4 \leftrightarrow \text{pOH} = 4$$

$$[\text{OH}^-] = 2C = 10^{-4} \text{ M} \rightarrow C = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

- **Calcul de la concentration massique C'**

On sait que $C' = C \times M$. M est la masse molaire de l'hydroxyde de baryum.

$$C' = C \times M = 5 \times 10^{-5} \times 171 \text{ g L}^{-1} \leftrightarrow C' = 8,55 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1} = 8,55 \text{ mg}$$

2) Calcul de la masse m de Ba(OH)_2 dissoute dans 500ml d'eau distillée :

$$m = \frac{1}{2} C' = 4,275 \text{ mg}$$

VIII pH des solutions d'acide fort et d'acide faible

A- On considère une solution centimolaire (0,01M) d'un acide **HA**.

1) Sachant que le pH de cette solution est égal respectivement à 2 et 2,45, lorsque l'acide **HA** correspond à l'acide chlorhydrique (**HCl**), et à l'acide formique (**HCO₂H**). Indiquer la nature acido-basique de ces deux acides.

Solution

La dissociation d'un acide HA est décrite par la réaction suivante :

	HA	+ H ₂ O	→	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
Initialement	C			0		10 ⁻⁷ M
Avancement	-x			+x		+x
Equilibre	C-x			x		10 ⁻⁷ M ≈ x

La concentration des ions H_3O^+ est telle que :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \leq C \leftrightarrow \text{pH} \geq -\log C$$

- Si l'acide est fort, il est totalement dissocié. D'où :

$$[\text{HA}] = C - x = 0 \rightarrow C = x \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C \text{ et } \text{pH} = -\log C$$

- Si l'acide est faible, il est partiellement dissocié, ce qui permet d'écrire :

$$[\text{HA}] = C - x > 0 \rightarrow C > x \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = x < C \text{ et } \text{pH} > -\log C$$

Solution centimolaire (0,01M) d'un acide HA : C=0,01M

HCl est un acide fort parce que $\text{pH} = -\log C = 2$

HCO₂H est un acide faible, parce que $\text{pH} = 2,45 > -\log C = 2$

B- On considère une solution d'acide fluorhydrique (HF) 0,1 mol·L⁻¹ dans laquelle cet acide est dissocié à 8 %.

1) Calculer à l'équilibre, les concentrations des espèces HF, F⁻ et H₃O⁺.

2) Déterminer le pH de la solution considérée ainsi que la constante d'acidité K_a de HF.

Solution

Le coefficient d'ionisation ou de dissociation noté α est défini par :

$$\alpha = \frac{\text{nombre de mole de réactif dissocié}}{\text{nombre de mole initial de réactif}} = \frac{x}{C}$$

	HF	$\rightleftharpoons$	H ⁺	+	F ⁻
initialement	C=0,1		10 ⁻⁷		0
Dissociation	-x=-(C α)		+x=+(C α)		+x=+(C α)
Equilibre	C-x C - C α =C(1- α)		x + 10 ⁻⁷ $\approx$ x $\approx$ C α		x C α

1) Calculer à l'équilibre, les concentrations des espèces HF, F⁻ et H₃O⁺.

On constate dans ce cas que $x (= C\alpha) = 8,0 \times 10^{-3} > 10^{-7} \text{M}$:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = C\alpha, \quad \alpha = 0,08 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \times 0,08 \text{M} = 0,008 \text{M} = 8 \times 10^{-3} \text{M}$$

L'hypothèse $C\alpha = 0,1 \times 0,08 \text{M} = 0,008 \text{M} > 10^{-7} \text{M}$ est alors vérifiée.

- La concentration des ions F⁻ est :

$$[\text{F}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x = C\alpha = 8,0 \times 10^{-3} \text{M}$$

- La concentration de HF est alors :

$$[\text{HF}] = C - x = C(1 - \alpha) = C - [\text{F}^-] = (0,1 - 8,0 \times 10^{-3}) \text{M} = 0,092 \text{M}$$

2) Déterminer le pH de la solution considérée ainsi que la valeur du pK_a de HF.

- Calcul du pH

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,008) = 2,097$$

- Calcul du pK_a

La formule $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C)$ ne peut être appliquée que si l'approximation $\alpha \leq 0,05$ (5%) est vérifiée. Ceci n'est pas le cas dans ces conditions, puisque la dissociation de HF est de 8%. Par conséquent la constante K_a ne peut pas être calculée selon cette équation. Elle est donnée par la relation générale :

$$K_a = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{HF}]} = \frac{x^2}{C-x} = \frac{(8,0 \times 10^{-3})^2}{0,092} = 6,96 \times 10^{-4} \rightarrow \text{pK}_a = 3,16$$

Remarque

L'usage de l'équation :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_a - \log C)$$

Conduit à

$\text{pK}_a = 2x(2,097) + \log 0,1 = 3,19$, soit $K_a = 6,4 \times 10^{-4}$, valeur légèrement différente de la valeur $6,96 \times 10^{-4}$.

C- Soit une solution d'ammoniaque (NH₃) 0,1 mol·L⁻¹ dans laquelle NH₃ est protonnée à 2 %.

- 1) Calculer à l'équilibre, les concentrations en NH₃, NH₄⁺ et OH⁻.
- 2) Déterminer le pH de cette solution ainsi que la valeur du pK_b de NH₃.

Solution

Tableau d'avancement :

	NH_3	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-
initialement	$C=0,1$		0		10^{-7}
Dissociation	$-x=-(C\alpha)$		$+x=+(C\alpha)$		$+x=+(C\alpha)$
Equilibre	$C-x$ $C - C\alpha = C(1 - C\alpha)$		$x + 10^{-7} \approx x$ $\approx C\alpha$		x $C\alpha$

1) Calculer à l'équilibre, les concentrations des espèces OH^- , NH_3 , et NH_4^+ .

- On constate dans ce cas que $x (=C\alpha) = 2,0 \times 10^{-3} > 10^{-7} \text{M}$

$$[\text{OH}^-] = x = C\alpha, \quad \alpha = 0,02 \rightarrow [\text{OH}^-] = 0,1 \times 0,02 \text{M} = 0,002 \text{M} = 2,0 \times 10^{-3} \text{M}$$

- La concentration des ions F^- est :
 $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = C\alpha = 2,0 \times 10^{-3} \text{M}$
- La concentration de HF est alors :

$$[\text{NH}_3] = C - x = C(1 - \alpha) = C - [\text{NH}_4^+] = (0,1 - 2,0 \times 10^{-3}) \text{M} = 0,098 \text{M}$$

2) Déterminer le pH de cette solution ainsi que la valeur du pK_b de NH_3 .

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log(C\alpha) = 2,7 \rightarrow \text{pH} = 11,30$$

Valeur du pK_b de NH_3 .

Le $\text{pK}_b(\text{NH}_3/\text{NH}_4^+)$ peut être obtenue selon :

$$\text{pOH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_b - \log C) \rightarrow \text{pK}_b = 2\text{pOH} + \log C \rightarrow \text{pK}_b = 2 \times 2,7 - 1 = 4,4$$

On peut aussi calculer pK_b en calculant K_b par la formule générale :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(C\alpha)^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{4 \times 10^{-6}}{0,098} = 4,08 \times 10^{-5} \rightarrow \text{pK}_b = 4,4$$

$$\text{pK}_a = 14 - 4,4 = 9,6$$

D- Le pH d'une solution 10^{-2}M d'acide méthanoïque (HCOOH) est égal à 2,9.

- 1) Ecrire la réaction de dissociation de l'acide méthanoïque.
- 2) Calculer le coefficient de dissociation de cet acide, et en déduire la valeur
- 3) Déterminer, les concentrations des espèces chimiques présentes.
- 4) Calculer le pH d'une solution d'acide formique de concentrations respectivement égales à 10^{-3} et 10^{-4}M . Déterminer le coefficient de dissociation dans les deux cas et conclure.

Corrigé

- 1) Ecrire la réaction de dissociation de l'acide méthanoïque.

Tableau d'avancement :

	HCOOH	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	HCOO^-	+	H_3O^+
initialement	$C=0,1$				0		10^{-7}

Dissociation	-x=-(Cα)	+x=+(Cα)	+x=+(Cα)
Equilibre	C-x	x	x+10 ⁻⁷ ≈ x
	C- Cα=C(1-α)	Cα	≈ Cα

2) Calculer le coefficient de dissociation de cet acide, et en déduire la valeur du pK_a

On a pH=2,9 → [H₃O⁺] = 10^{-2,9}M

$$[H_3O^+] = C\alpha \Leftrightarrow \alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{10^{-2,9}}{10^{-2}} = 10^{-0,9} \rightarrow \alpha = 0,126$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C(1-\alpha)} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} = 1,82 \cdot 10^{-4} \rightarrow pK_a = 3,74$$

Remarque : on constate que $\alpha > 0,05$, donc la formule $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C)$ est moins précise dans ce cas et conduit à une valeur du pK_a qui est égale à $2pH + \log C = 3,8$.

Dans le cas de cette approximation on a aussi :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = 0,126 \rightarrow K_a = C\alpha^2 \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ et } pK_a = 3,8$$

3) Déterminer, les concentrations des espèces chimiques présentes.

$$3) [HCOO^-] = [H_3O^+] = 0,126 \text{ et } [HCOOH] = C - [HCOO^-] = C(1-\alpha) = 8,74 \cdot 10^{-3} M$$

4) 4) Calculer le pH d'une solution pour **C= 10⁻³ M, et C= 10⁻⁴ M**

$$I = \frac{K_a}{C} = \frac{1,82 \cdot 10^{-4}}{10^{-3}} = 0,182 \text{ et } \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{0,182} = 0,425 > 0,05$$

La relation $pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log C)$ n'est plus valable, il faut donc résoudre l'équation du second ordre :

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_aC = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_aC}}{2}$$

$$[H_3O^+] = 4,36 \cdot 10^{-4} M; C = 10^{-3} M \text{ et } pH = 3,36$$

$$[H_3O^+] = 7,18 \cdot 10^{-5} M; C = 10^{-4} M \text{ et } pH = 4,14$$

Calcul de α

$$C = 10^{-3} M: [H_3O^+] = 4,36 \cdot 10^{-4} M = C \cdot \alpha = 10^{-3} \cdot \alpha \Leftrightarrow \alpha = 0,436$$

$$C = 10^{-4} M: [H_3O^+] = 7,18 \cdot 10^{-5} M = C \cdot \alpha = 10^{-4} \cdot \alpha \Leftrightarrow \alpha = 0,718$$

Conclusion : On constate que lorsque la concentration de l'acide diminue, sa dissociation augmente.

Réaction prépondérante et sens de déplacement –Neutralisation d'un acide faible par une base faible

On considère les couples acide/base suivants :

- Acide nitreux/ ion nitrite ($\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$) ; $pK_{a1} = (\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,20$
- Acide acétique/ ion acétate ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$) ; $pK_{a2} = pK \text{ CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^- = 4,8$

1) Ecrire la réaction qui a lieu entre l'acide acétique et l'ion nitrite et calculer sa constante d'équilibre.

2) Prévoir le sens de cette réaction dans les conditions suivantes :

a- $C_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = C_{\text{NO}_2^-} = 0,1\text{M}$

b- $C_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = C_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = C_{\text{HNO}_2} = C_{\text{NO}_2^-} = 0,1\text{M}$

C_i désigne la concentration initiale de l'espèce " i ".

3) Calculer dans chaque cas, la composition à l'équilibre, et déterminer la valeur du pH de la solution en question.

Corrigé

1) Ecrire la réaction qui a lieu entre l'acide acétique et l'ion nitrite et calculer sa constante d'équilibre.

La réaction de neutralisation est :



La constante d'équilibre de cette réaction est donnée par :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HNO}_2]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NO}_2^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+][\text{HNO}_2]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NO}_2^-][\text{H}^+]} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-3,2}} = 10^{-1,6} \rightarrow K = 0,025$$

2) Sens de la réaction

Le sens de la réaction considérée peut être donnée en comparant le quotient, Q , de cette réaction avec la constante, K , d'équilibre. On peut alors écrire :

$$Q = \frac{C_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} C_{\text{HNO}_2}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} C_{\text{NO}_2^-}}$$

Trois conditions sont possibles selon les valeurs de Q et K :

- $Q > K$

D'après Lechatelier, l'équilibre se déplace dans le sens qui correspond à une diminution de Q ; c'est-à-dire de la diminution des concentrations de CH_3CO_2^- et HNO_2 : sens 2.

- $Q < K$

L'équilibre se déplace dans le sens qui correspond à une augmentation de Q ; c'est-à-dire une augmentation des concentrations de CH_3CO_2^- et HNO_2 : sens 1.

a- $C_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = C_{\text{NO}_2^-} = 0,1\text{M}$

- On a dans ce cas $Q=0$, donc $Q < K$. Par conséquent la réaction se fait dans le sens 1.

b- $C_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = C_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = C_{\text{HNO}_2} = C_{\text{NO}_2^-} = 0,1\text{M}$

- On a $Q = 1$. Par conséquent $Q > K$ et de ce fait la réaction se fait dans le sens 2.

3) Calcul de la composition de la solution à l'équilibre

On écrit le tableau d'avancement de la réaction, dans chacun des cas

$$C_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = C_{\text{NO}_2^-} = 0,1\text{M}$$

	CH ₃ COOH	+	NO ₂ ⁻	↔	CH ₃ COO ⁻	+	HNO ₂
initialement	C=0,1		C= 0,1		0		0
Avancement	-x				+x		+x
Equilibre	C-x		C-x		x		x

Remarque

Le calcul de la valeur de x permet de prévoir aussi le sens de la réaction :

- Si $x > 0$, on a le sens 1
- Si $x < 0$, on a le sens 2

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HNO}_2]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NO}_2^-]} = \frac{x^2}{(C-x)^2} \leftrightarrow \sqrt{K} = \frac{x}{C-x} \rightarrow x = \frac{C\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$$

Avec $\sqrt{K} = 0,16$, et $C = 0,1M$, on obtient : $x = 0,14$, ce qui conduit aux résultats suivants :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{HNO}_2] = x = 0,014M$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NO}_2^-] = (0,1 - 0,014)M = 0,086$$

On constate que la valeur de x est positive, ce qui est conforme aux résultats obtenus dans la question 2-a qui prévoient un déplacement dans le sens 1.

$$C_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = C_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = C_{\text{HNO}_2} = C_{\text{NO}_2^-} = 0,1M$$

Tableau d'avancement :

	CH ₃ COOH	+	NO ₂ ⁻	↔	CH ₃ COO ⁻	+	HNO ₂
initialement	C=0,1		C= 0,1		C=0,1		C=0,1
Avancement	-x		-x		+x		+x
Equilibre	C-x		C-x		C+x		C+x

L'expression de la constante K est donnée par :

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{HNO}_2]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NO}_2^-]} = \frac{(C+x)^2}{(C-x)^2} \leftrightarrow \sqrt{K} = \frac{C+x}{C-x} \rightarrow x = \frac{C(\sqrt{K}-1)}{1+\sqrt{K}} = -0,072$$

On constate que $x < 0$, ce qui indique que la réaction se fait dans le sens 2, comme c'est indiqué par les résultats obtenus lors de la question 2-b.

La valeur de x permet d'aboutir à :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{HNO}_2] = 0,1 + x = (0,1 - 0,072)M = 0,028M$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NO}_2^-] = (0,1 + 0,072)M = 0,172M$$

3) Valeur du pH à l'équilibre

Le pH est fixé par les deux couples acido-basiques considérés, à savoir (HNO₂/NO₂⁻) et (CH₃CO₂H/ CH₃CO₂⁻). Ceci conduit aux expressions de pH suivantes:

$$pH = pK_a + \log \frac{(Base)_{conjuguée}}{(Acide)} = pK_{a_1} + \log \frac{[NO_2^-]}{[HNO_2]} = 3,2 + \log \frac{0,172}{0,028} = 3,99$$

$$pH = pK_a + \log \frac{(Base)_{conjuguée}}{(Acide)} = pK_{a_2} + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 4,8 + \log \frac{0,028}{0,172} = 4,01$$

La valeur moyenne du pH est telle que : $pH = 4,00 \pm 0,01$

On peut aussi écrire :

$$\begin{aligned} 2pH &= pK_{a_1} + \log \frac{[NO_2^-]}{[HNO_2]} + pK_{a_2} + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \\ &= (pK_{a_1} + pK_{a_2}) + \log \frac{[NO_2^-][CH_3COO^-]}{[HNO_2][CH_3COOH]} \\ &= (pK_{a_1} + pK_{a_2}) + \log \frac{0,172 \times 0,028}{0,028 \times 0,172} \rightarrow pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2}) \\ &= \frac{1}{2}(3,2 + 4,8) = 4,0 \end{aligned}$$

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_1} + pK_{a_2})$$

C'est l'expression du pH de neutralisation d'un acide faible (0.1M CH₃COOH) par une base faible (0.1M NO₂⁻)