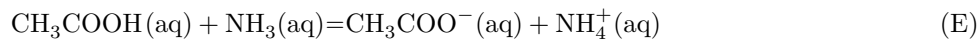


Transformations acido-basiques

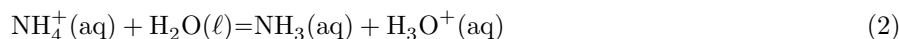
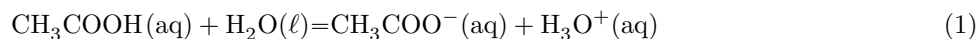
SAVOIR-FAIRE

Savoir-faire 1 - Calculer la constante d'équilibre d'une réaction acido-basique

La réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac est représentée par l'équation suivante :



Cette équation est obtenue par la soustraction des deux équations suivantes :



On associe à ces équations les constantes $K_{(\text{E})}^\circ$, $K_{(1)}^\circ$ et $K_{(2)}^\circ$. On a donc la relation :

$$K_{(\text{E})}^\circ = \frac{K_{(1)}^\circ}{K_{(2)}^\circ}$$

Or, on peut remarquer que $K_{(1)}^\circ = K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = K_{A,1}$ et $K_{(2)}^\circ = K_A(\text{NH}_3/\text{NH}_4^+) = K_{A,2}$ donc :

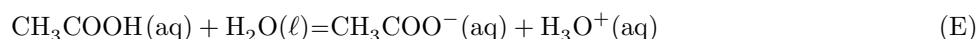
$$K_{(\text{E})}^\circ = \frac{K_{A,1}}{K_{A,2}}$$

Soit, $K_{(\text{E})}^\circ = 10^{pK_{A,2} - pK_{A,1}}$

L'application numérique donne : $K_{(\text{E})}^\circ = 10^{4,4}$

Savoir-faire 2 - Déterminer la composition à l'équilibre (et le pH)

Au vu de la composition du système à l'état initial, la seule réaction qui peut se produire est celle de l'acide éthanoïque avec l'eau (on néglige l'autoprotolyse de l'eau) représentée par l'équation suivante :



Cette équation a pour constante d'équilibre $K^\circ = K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 10^{-4,8}$. Ce qui nous donne une relation entre les concentrations des différentes espèces à l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}$$

On cherche la composition du système à l'état d'équilibre, on trace donc à un tableau d'avancement. La concentration initiale en acide éthanoïque c_0 est donnée par $c_0 = \frac{n_1}{V} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
Etat initial	c_0		Solvant		0		0
Etat final (équilibre)	$c_0 - x_{\text{éq}}$		Solvant		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

Il nous faut donc trouver $x_{\text{éq}}$ l'avancement de la réaction à l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{x_{\text{éq}}^2}{c_0 - x_{\text{éq}}}$$

On obtient alors l'équation du deuxième degré en $x_{\text{éq}}$ suivante :

$$x_{\text{éq}}^2 + x_{\text{éq}}K^\circ - c_0K^\circ = 0$$

Le discriminant vaut : $\Delta = K^{\circ 2} + 4c_0K^\circ = K^\circ(K^\circ + 4c_0)$

On obtient ainsi : $x_{\text{éq}} = \frac{-K^\circ \pm \sqrt{K^\circ(K^\circ + 4c_0)}}{2}$

L'application numérique donne alors : $x_{\text{éq}} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ainsi, on obtient :

- $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} = 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Le pH vaut ainsi : $\boxed{\text{pH} = 1,9}$

Savoir-faire 2bis - Faire une hypothèse pour simplifier le calcul

D'après l'étude de début du SF précédent, on a $K^\circ = K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 10^{-4,8}$, ce qui correspond à une constante d'équilibre de réaction quasi-nulle ($K^\circ < 10^{-4}$). On peut donc faire l'hypothèse que $[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}} \approx [\text{CH}_3\text{COOH}]_i \approx c_0$.

Ainsi, la constante d'équilibre et les résultats du tableau d'avancement permettent d'écrire :

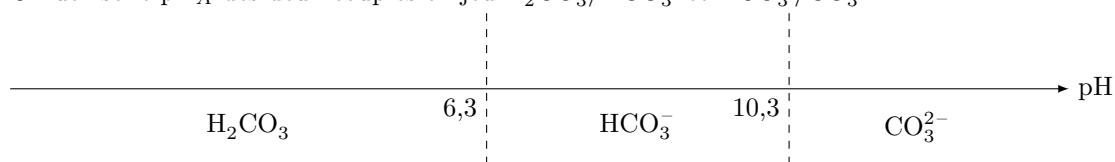
$$K^\circ = \frac{x_{\text{éq}}^2}{c_0}$$

Soit, $x_{\text{éq}} = \sqrt{K^\circ c_0}$. L'application numérique donne : $\boxed{x_{\text{éq}} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

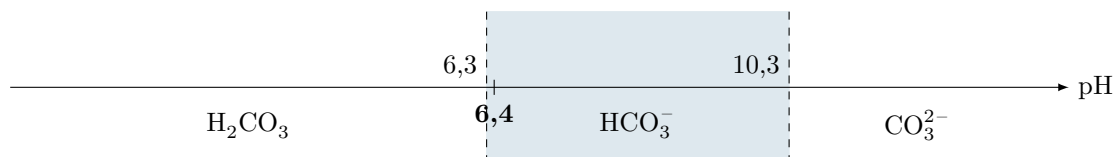
On retrouve le même résultat à 1% près... Au vu de la précision des données de l'énoncé, on peut considérer que notre hypothèse est ok!

Savoir-faire 3 - Construire et/ou exploiter un diagramme de prédominance

1/ On utilise le $\text{p}K_A$ des deux couples en jeu $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$:

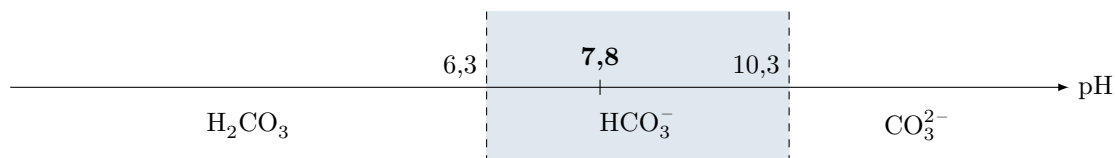


2/ Pour $\text{pH} = 6,4$, les ions hydrogénocarbonate prédominent sur l'acide carbonique mais ne sont pas majoritaires par rapport à eux. En effet, pour qu'une espèce soit majoritaire, il faut que le pH de la solution n'appartienne pas à l'intervalle $[\text{p}K_A - 1; \text{p}K_A + 1]$. Ils prédominent et sont majoritaires sur les ions carbonates.



Dans l'ensemble, les ions hydrogénocarbonates prédominent.

3/ Pour $\text{pH} = 7,8$, les ions hydrogénocarbonate prédominent sur l'acide carbonique et sont majoritaires par rapport à eux. Ils prédominent et sont majoritaires sur les ions carbonates.



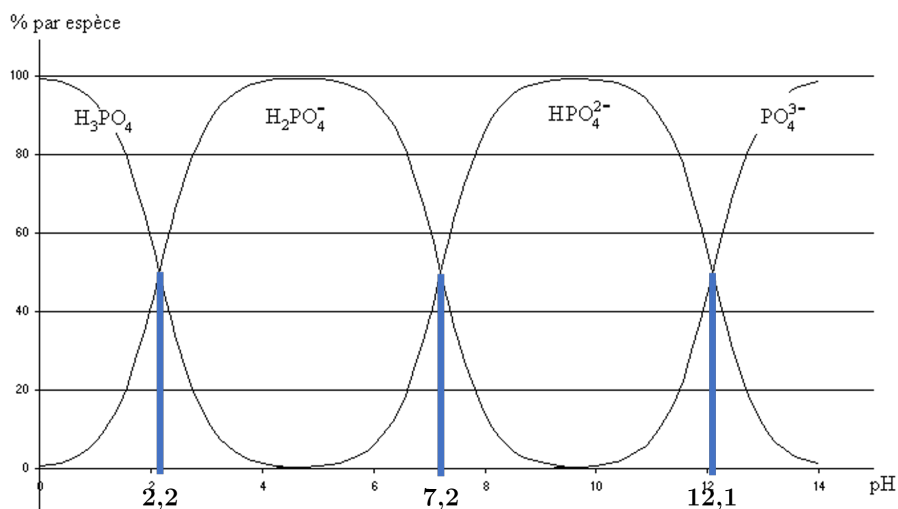
Dans l'ensemble, les ions hydrogénocarbonates sont majoritaires en solution.

Savoir-faire 4 - Exploiter un diagramme de distribution

1/ Pour trouver le $\text{p}K_A$ d'un couple sur un diagramme de prédominance, on utilise la formule :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$$

avec A^- l'espèce basique d'un couple et AH l'espèce acide. Le pH est donc égal au $\text{p}K_A$ lorsque les concentrations des deux espèces formant le couple sont égales. Graphiquement, cela s'observe au niveau du croisement des courbes représentant les proportions des différentes espèces en solution.



Graphiquement, on obtient ainsi les pK_A suivants :

$$\begin{array}{cccc}
 & \text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^- & \text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-} & \text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-} \\
 pK_A & 2,2 & 7,2 & 12,1
 \end{array}$$

- 2/ Si le pH de la solution est fixé à 11, on peut donc affirmer que HPO_4^{2-} sera l'espèce majoritaire car $12,1 - 1 = 11,1 > 11$.

Notons c_0 la concentration en acide de la solution qu'on prendra égale à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'hypothèse qu'on vient de faire nous conduit à noter $[\text{HPO}_4^{2-}] = c_0$.

On en déduit les concentrations des autres espèces à l'aide des constantes d'acidité. Notons par ordre de croissance ces constantes $K_{A,1} = 2,2$, $K_{A,2} = 7,2$ et $K_{A,3} = 12,1$.

Leurs expressions sont :

$$K_{A,1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{éq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{éq}}}$$

$$K_{A,2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{éq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{éq}}}$$

$$K_{A,3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{éq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{éq}}}$$

En utilisant ces expressions on peut obtenir :

- $[\text{H}_3\text{PO}_4]_{\text{éq}} = 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]_{\text{éq}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- $[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{éq}} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- $[\text{PO}_4^{3-}]_{\text{éq}} = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$