

AVERTISSEMENT. Dans tous les problèmes suivants qui concernent les solutions, il est absolument indispensable d'écrire d'abord les équations-bilan de tous les équilibres qui interviennent en solution. Sans ce réflexe, il est aisé d'oublier une réaction, notamment l'autoprotonation de l'eau, qui peut se révéler très importante dans la résolution du problème. Ceci fait, nous aurons le choix de deux techniques de résolution.

La première alternative consiste à poser un système d'équations algébriques qui décrivent :

- les équilibres dans la solution à l'aide de l'expression des constantes correspondantes,
- le bilan des masses des espèces en solutions,
- et l'électroneutralité de la solution.

La seconde consiste à établir un tableau des variations de concentration des différentes espèces impliquées dans les équilibres en solution. Il en découle une équation liée à l'expression de la constante d'équilibre.

La première alternative correspond à un mode d'emploi à suivre avec méthode et minutie. Elle peut donc paraître fastidieuse à celles et ceux qui se sentent à l'aise dans le calcul de pH traditionnel. La seconde nécessite une réflexion *a priori* ; savoir reconnaître, par exemple, si la concentration d'une espèce va augmenter ou diminuer lors de l'établissement de l'équilibre. Elle est cependant souvent beaucoup plus courte que la première.

Dans les exercices qui suivent, nous allons systématiquement appliquer les deux techniques.

10.1.4 Le pH d'une solution d'acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 0,02 M est de 2,96. Calculer le $\text{p}K_a$ de cet acide et déterminer son degré de dissociation dans cette solution.

Méthodologie

Dans ce cas, nous cherchons à déterminer la valeur d'une constante d'acidité.

Il faut donc évaluer les concentrations de toutes les espèces qui interviennent dans l'expression de cette constante d'équilibre.

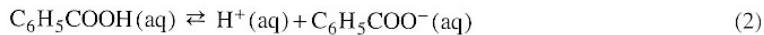
Par définition, le degré de dissociation est le rapport du nombre de molécules dissociées $[\text{A}^-]$ au nombre de molécules dissoutes, $[\text{HA}]_0$:

$$\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]_0}$$

qui dépend fortement de la concentration et de la constante d'acidité.

Solution

Les équations-bilan des deux équilibres qui interviennent en solution sont :



Alternative 1

- Des équations-bilan (1) et (2) des équilibres en solution, il vient:

$$K_e = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (3)$$

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \quad (4)$$

- Bilan des masses:

Les espèces en présence sont: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, H^+ et OH^-

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = c_a = 0,02 \text{ M} \quad (5)$$

où c_a est la concentration initiale d'acide benzoïque.

- Electroneutralité de la solution:

$$[\text{H}^+] - [\text{OH}^-] - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 0 \quad (6)$$

A partir des équations (3) à (6) ci-dessus et des données du problème, on peut calculer les concentrations des différentes espèces impliquées dans la constante d'acidité (4):

$$\text{pH} = 2,96 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,96} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

De l'équation (3), il vient:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-14}}{1,1 \cdot 10^{-3}} = 9,09 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

De l'équation (6), on tire:

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 1,1 \cdot 10^{-3} - 9,09 \cdot 10^{-12} \approx 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

et de l'équation (5):

$$\begin{aligned} [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] &= c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} - [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = 2 \cdot 10^{-2} - 1,1 \cdot 10^{-3} \\ &= 1,89 \cdot 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

où $c_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}}$ est la concentration initiale de l'acide. La constante d'acidité vaut donc:

$$K_a = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{(1,1 \cdot 10^{-3})^2}{1,89 \cdot 10^{-2}} = 6,4 \cdot 10^{-5}$$

et

$$pK_a = -\log K_a = 4,19$$

Alternative 2

L'acide benzoïque est probablement seul responsable de la concentration de H^+ en solution puisqu'il est un acide plus fort que H_2O .

Les données du problème et l'équation d'équilibre conduisent aux égalités suivantes:

$$\text{Comme } pH = 2,96, [H^+] = 10^{-pH} = 10^{-2,96} = 1,1 \cdot 10^{-3} M$$

$$[C_6H_5COO^-] = [H^+] = 1,1 \cdot 10^{-3} M$$

Cette valeur confirme que $[H^+]$ provenant de H_2O est négligeable. Il reste donc à déterminer $[C_6H_5COOH]$. La concentration de cette espèce doit diminuer puisque l'acide se dissocie. Le tableau ci-dessous décrit les variations de concentrations des espèces impliquées dans la réaction d'équilibrage.

Concentration molaire de	C_6H_5COOH	$C_6H_5COO^-$	H^+
à l'état initial	0,02	0	0
modification	$-x$	$+x$	$+x$
à l'équilibre	$0,02 - x$	$+x$	$+x$

Comme x vaut $1,1 \cdot 10^{-3} M$,

$$[C_6H_5COOH] = 0,02 - x = 0,02 - 1,1 \cdot 10^{-3} = 1,89 \cdot 10^{-2} M$$

L'introduction des valeurs de $[H^+]$, $[C_6H_5COO^-]$ et $[C_6H_5COOH]$ dans l'expression de la constante d'équilibre conduit à la valeur de K_a puis de pK_a comme dans l'alternative 1.

La valeur du degré de dissociation découle des résultats ci-dessus:

$$\alpha = \frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COOH]_0} = \frac{1,1 \cdot 10^{-3}}{0,02} = 5,5 \cdot 10^{-2}$$

10.2.2 Quelle est la valeur du pH d'une solution de HCl $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$?

Réponse

$$pH = 6,98$$

10.2.3 Une solution de glycérine, $C_3H_8O_3$, est supposée idéale; sa concentration est de 4% masse et sa masse volumique de $1,099 \text{ g cm}^{-3}$. Calculer:

- la pression de vapeur de la solution à $35^\circ C$, si la pression de vapeur de l'eau pure à cette température est de $42,2 \text{ mm Hg}$.
- le point de congélation et le point d'ébullition de cette solution.

Réponse

- $p_{\text{solution}} = 41,86 \text{ mm Hg}$
- $T_{\text{cong}} = T_f = -0,83^\circ C$ et $T_{\text{éb}} = 100,23^\circ C$

- 10.2.4 On dissout 4,5 g d'un composé dans 125 g d'eau. Calculer la masse molaire du soluté sachant que la température de congélation de la solution est de $-0,372^{\circ}\text{C}$.

Réponse

$$M = 180 \text{ g mol}^{-1}$$

- 10.2.5 On donne le tableau suivant concernant des acides et des bases selon Brønsted:

	Couple 1	Couple 2	Couple 3	Couple 4
Forme acide	HCO_3^-	NH_4^+		
Forme basique			HSO_3^-	HS^-
K_a à 25°C	$4,7 \cdot 10^{-11}$		$1,6 \cdot 10^{-2}$	
$\text{p}K_a$ à 25°C		9,25		7,05

- a) Compléter ce tableau.
b) Pour chaque couple, déterminer l'espèce prédominante à $\text{pH} = 3$, $\text{pH} = 7$ et $\text{pH} = 11$.

Quelles sont les espèces amphotères?

Réponse

a)

	Couple 1	Couple 2	Couple 3	Couple 4
Forme acide	HCO_3^-	NH_4^+	H_2SO_3	H_2S
Forme basique	CO_3^{2-}	NH_3	HSO_3^-	HS^-
K_a à 25°C	$4,7 \cdot 10^{-11}$	$5,6 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$8,9 \cdot 10^{-8}$
$\text{p}K_a$ à 25°C	10,33	9,25	1,80	7,05

b)

	Couple 1	Couple 2	Couple 3	Couple 4
$\text{pH} = 3$	HCO_3^-	NH_4^+	HSO_3^-	H_2S
$\text{pH} = 7$	HCO_3^-	NH_4^+	HSO_3^-	H_2S et HS^-
$\text{pH} = 11$	CO_3^{2-}	NH_3	HSO_3^-	HS^-

- c) Les espèces amphotères sont HCO_3^- , HSO_3^- , HS^- .

- 10.2.9 On considère 100 mL d'une solution aqueuse d'éthanoate de sodium (acétate de sodium), CH_3COONa $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

- a) Quel est le pH de cette solution?
b) Déterminer le pH de la solution obtenue en dissolvant 0,1 g d'hydroxyde de sodium, NaOH(s) , dans la solution initiale.
c) Quel sera le pH de la solution lorsqu'on ajoute 1 litre d'eau à la solution (b) ci-dessus?

Réponse

- a) $\text{pH} = 9,03$ b) $\text{pH} = 12,4$ c) $\text{pH} = 11,36$