

## EXERCICES – SÉRIE H

### *Equilibres acide-base – Approximations*

- H.1.** a) Quel est le  $pH$  d'une solution aqueuse de la base forte NaOH de concentration analytique  $c_b = 1,00 \times 10^{-8}$  M ?
- b) Quel est le  $pH$  d'une solution aqueuse de NaOH de concentration analytique  $c_b = 1,00 \times 10^{-6}$  M ? Dans ce dernier cas, quelle est l'erreur relative qui serait introduite dans le calcul de la concentration  $[H^+]$  si on négligeait la contribution de l'autoprotolyse de l'eau ?

Les concentrations des électrolytes sont ici suffisamment faibles pour que l'on puisse considérer des coefficients d'activité unité ( $\gamma = 1$ ).

- H.2.** Calculer le  $pH$  d'une solution aqueuse d'ammoniac  $NH_3$  de concentration analytique  $c_b = 0,10$  M. Déterminer la concentration de toutes les espèces en solution et la fraction  $\alpha$  des molécules d'ammoniac protonées sous forme de  $NH_4^+$  en solution. La constante d'acidité de l'ion  $NH_4^+(aq)$  est donnée par  $pK_a = 9,15$  à  $T = 25^\circ C$ . Justifier *a posteriori* les hypothèses simplificatrices éventuellement utilisées.

- H.3.** Calculer les concentrations des ions  $H^+$ ,  $CH_3COO^-$  et  $C_6H_5COO^-$  dans une solution aqueuse de concentrations analytiques  $2 \times 10^{-2}$  M en acide éthanóique  $CH_3COOH$  et  $10^{-2}$  M en acide benzoïque  $C_6H_5COOH$ . Les constantes d'acidité respectives des acides éthanóique et benzoïque sont  $K_a = 1,8 \times 10^{-5}$  et  $K_a = 6,3 \times 10^{-5}$ .

- H.4.** L'acide citrique ( $H_3A$ ) est un acide triprotique dont les constantes d'ionisation successives sont données à  $20^\circ C$  par  $pK_{a1} = 3,13$ ,  $pK_{a2} = 4,76$  et  $pK_{a3} = 6,40$ . On prépare une solution aqueuse d'acide citrique de concentration analytique  $c_a = 1,0 \cdot 10^{-3}$  M.

- a) Enumérer toutes les espèces en solution aqueuse et écrire le système d'équations nécessaire au calcul exact du  $pH$  de la solution.
- b) Proposer deux approximations capables de simplifier le problème et calculer en les utilisant la concentration des ions  $H^+$ , et de toutes les autres espèces en solution.
- c) Vérifier à partir des résultats numériques obtenus la validité des hypothèses simplificatrices.

- H.5.** a) Quel est le  $pH$  d'une solution aqueuse de 500 mL préparée en dissolvant simultanément 0,01 mol d'éthanoate (acétate) de sodium ( $CH_3COONa$ ) et 0,025 mol d'acide éthanóique (acétique) ? La constante d'acidité de l'acide éthanóique est donnée par  $pK_a (CH_3COOH) = 4,85$ .

b) On ajoute à la solution 500 mL d'eau pure. Quel est alors le  $pH$  de la solution diluée ?

- H.6.** Le sel de cyanate d'ammonium ( $NH_4^+$ )( $OCN^-$ ) est obtenu par neutralisation de l'ammoniac par l'acide cyanique :  $NH_3 + HOCN \rightarrow NH_4OCN$ .

La valeur du  $pK_b$  de l'ammoniac  $NH_3$  en solution aqueuse à une température de  $25^\circ C$  est 4.75. Le  $pK_a$  de l'acide cyanique  $HOCN$  dans les mêmes conditions est de 3.46.

On prépare 500 ml d'une solution de concentration  $c_0 = 10^{-4}$  M de cyanate d'ammonium en dissolvant la quantité adéquate du sel dans l'eau.

- a) Ecrire les réactions d'hydrolyse des ions provenant du sel dissout et établir la liste de toutes les espèces en solution à l'équilibre.
- b) On désire calculer le plus précisément possible le  $pH$  de la solution. Etablir le système d'équations nécessaire à la résolution exacte du problème.
- c) Proposer trois approximations capables de simplifier notablement le problème et vérifier *a priori* leur validité à l'aide des critères généralement applicables.
- d) Déterminer la valeur approximative du  $pH$  de la solution de  $NH_4OCN$ .

#### Réponses

H.1. a)  $pH = 7,02$ . b)  $pH = 8,00$  ; erreur de 1% .

H.2.  $pH = 11,08$  ;  $[H^+] = 8,32 \cdot 10^{-12}$  M ;  $[OH^-] = [NH_4^+] = 1,20 \cdot 10^{-3}$  M ;  
 $[NH_3] = 9,88 \cdot 10^{-2}$  M ;  $\alpha = 0,012$ .

H.3.  $[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-3}$  M ;  $[CH_3COO^-] = 3,6 \cdot 10^{-4}$  M ;  $[C_6H_5COO^-] = 6,3 \cdot 10^{-4}$  M

H.4.  $[H^+] = 5,7 \cdot 10^{-4}$  M ;  $[H_3A] = 4,34 \cdot 10^{-4}$  M ;  $[H_2A^-] = 5,7 \cdot 10^{-4}$  M ;  $[HA^{2-}] = 1,7 \cdot 10^{-5}$  M ;  
 $[A^{3-}] = 1,2 \cdot 10^{-8}$  M ;  $[OH^-] = 1,8 \cdot 10^{-11}$  M.

H.5. a)  $pH = 4,45$  ; b)  $pH = 4,45$ .

H.6 a)  $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$ ,  $OCN^- + H_2O \rightleftharpoons HOCN + OH^-$ ; b) - ; c) - ; d)  $pH = 6,36$