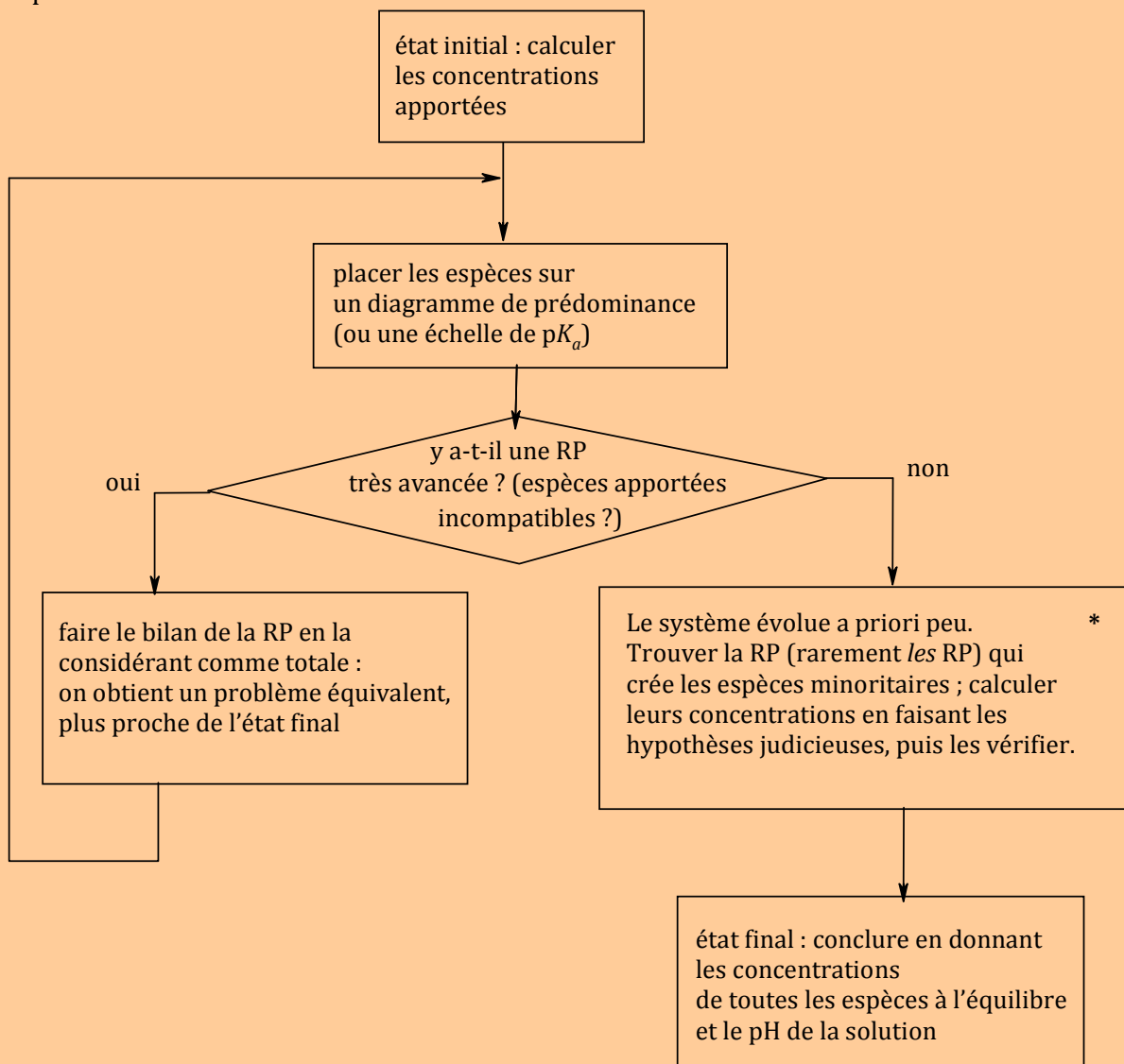


Corrigé exercice 5

COCKTAILS ACIDO-BASIQUES

On donne tout d'abord le schéma de résolution d'un problème par la méthode de la réaction prépondérante :



L'étape *, incontournable, a été exposée en cours dans un grand nombre de situations-type : acide faible ou base faible, mélanges d'acides, mélanges de bases, mélanges d'acide et de base à DP communs, ampholyte, solution tampon...

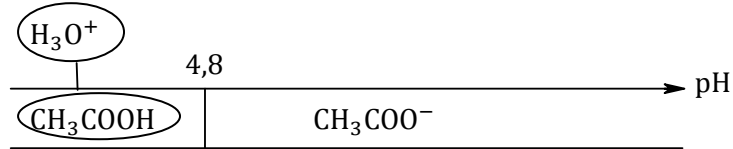
Les questions 1 à 6 passent directement par cette étape *.

Les autres questions parcourent une ou plusieurs fois la boucle de la RP très avancée dans l'algorithme ci-dessus... puis terminent en * par une situation-type déjà rencontrée...

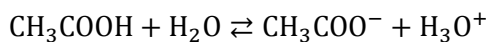
1) Concentrations apportées :

$$\begin{cases} C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (pH}_{\text{apporté}} = 2,0) \\ C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

Diagramme de prédominance :



Le système est stable ; aucune réaction très avancée n'est à prévoir, le système doit donc peu évoluer. La RP (peu avancée) est la réaction de l'acide faible sur l'eau :



Si on suppose que cette réaction a un avancement négligeable devant $C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, alors à l'équilibre, on a immédiatement $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\text{pH} = 2,0$.

On dit que **l'acide fort impose son pH**. L'acide faible joue un rôle négligeable pour créer des ions H_3O^+ .

L'hypothèse de la RP peu avancée conduit également à supposer qu'on garde à l'équilibre $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Vérification de l'hypothèse : l'avancement de la RP est égal à la concentration de CH_3COO^- , que l'on calcule facilement à partir du K_a :

$$K_a = \frac{0,010 \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{0,020} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$3,2 \cdot 10^{-5} \ll 0,020$ et $0,010$: les hypothèses sont valides.

L'autoprotolyse de l'eau est bien entendu encore plus négligeable car on trouve $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$.

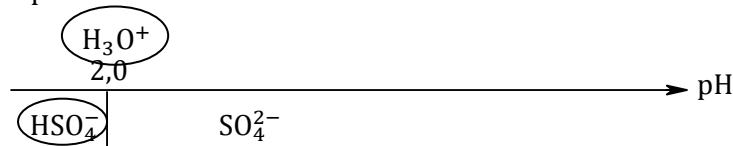
Conclusion :

$[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; pH = 2,0 $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{HO}^-] = 1,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

2) Concentrations apportées :

$$\begin{cases} C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (pH}_{\text{apporté}} = 2,0) \\ C_{\text{HSO}_4^-} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

Diagramme de prédominance :



Il s'agit à nouveau du mélange d'un acide fort et d'un acide faible... mais on voit ici qu'il est impossible de négliger la dissociation de l'acide faible. En effet, si on considérait que l'acide fort imposait son pH de 2,0 comme à la question précédente, on serait à la frontière de prédominance du couple $\text{HSO}_4^- /$

SO_4^{2-} , ce qui impliquerait un taux de dissociation de 50%.

La RP n'est cette fois-ci pas négligeable, il faut en faire le bilan de matière et calculer son avancement à l'équilibre par la loi de Guldberg et Waage :

	HSO_4^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	SO_4^{2-}	+	H_3O^+	K_a
apporté	0,020				0		0,010	
équilibre	$0,020 - x$				x		$0,010 + x$	(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

$$K_a = 10^{-2,0} = \frac{x(0,010 + x)}{0,020 - x}$$

$$x^2 + (0,01 + K_a)x - 0,02K_a = 0$$

$$\Rightarrow x = 7,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Conclusion :

$$[\text{HSO}_4^-] = 0,020 - x = 0,013 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,010 + x = 0,017 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}; \text{pH} = 1,8$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = x = 0,0073 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

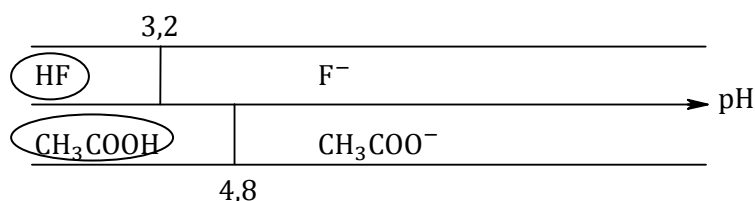
$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 5,8 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'autoprotolyse de l'eau est bien entendu négligeable car on trouve $[\text{HO}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$.

3) Concentrations apportées :

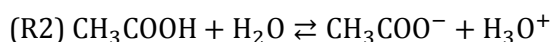
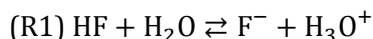
$$\begin{cases} C_{\text{HF}} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

Diagramme de prédominance :



Ce système semble stable.

A priori, selon l'hypothèse des acides faibles, les réactions des acides faibles sur l'eau sont peu avancées :



Mais on constate que l'acide HF est plus fort que CH₃COOH. On peut donc faire l'hypothèse que la RP est (R1) : $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$... c'est-à-dire que **l'acide faible le plus fort impose son pH**.

On peut alors appliquer la formule des acides faibles (ou la retrouver) sur **ce seul acide**, et on obtient :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times 3,2 - \frac{1}{2} \log 0,1 = 2,1$$

La formule des acides faibles est valide car on a alors :

$$[\text{F}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,1} = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll [\text{HF}] \approx 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

L'acide faible est bien très peu dissocié.

Il faut maintenant vérifier que l'autre acide ne jouait aucun rôle, c'est-à-dire que l'avancement de (R2) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ est négligeable devant celui de la RP. Pour cela, il faut vérifier que $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ est bien négligeable devant $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ créés par la RP. L'acide acétique étant moins fort, donc encore moins dissocié que HF, on postule naturellement qu'on conserve $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et on déduit immédiatement $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ par :

$$\text{pH} = 2,1 = 4,8 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{0,20} \Rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

...qui est bien négligeable devant $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (l'acide acétique est bien très peu dissocié) et devant $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (avec un rapport de 20, l'avancement de (R2) est bien négligeable devant celui de (R1) pour créer les ions H_3O^+).

Conclusion :

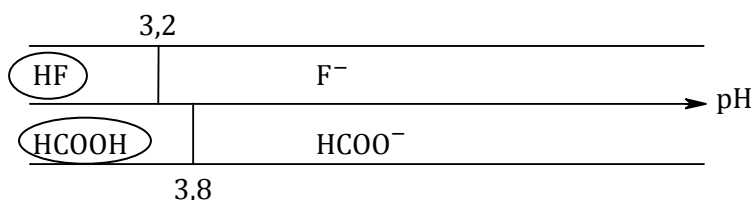
$[\text{HF}] = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{F}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}; \text{pH} = 2,1$ $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

L'autoprotolyse de l'eau est bien entendu négligeable car on trouve $[\text{HO}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$.

4) Concentrations apportées :

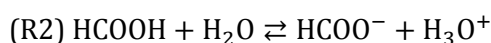
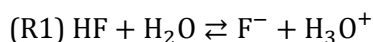
$$\begin{cases} C_{\text{HF}} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{HCOOH}} = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

Diagramme de prédominance :



Ce système semble stable.

A priori, selon l'hypothèse des acides faibles, les réactions des acides faibles sur l'eau sont peu avancées :



Cette fois-ci, la force relative des deux acides est très proche... et de plus l'acide le moins fort est le plus concentré.

Si on fait néanmoins l'hypothèse que la RP est (R1) $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, on trouve comme à la question précédente un pH de 2,1. On calcule alors comme précédemment $[\text{HCOO}^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, qui n'est pas négligeable devant $[\text{H}_3\text{O}^+] = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. (R1) n'est donc pas prépondérante sur (R2).

Dans ce cas, (R1) et (R2) sont donc **RP simultanées**.

On pose alors le bilan de matière sur les deux équations :

(R1)	HF	+	H ₂ O	⇌	F ⁻	+	H ₃ O ⁺	K_{a1}
apporté	0,10				0		0	
équilibre	0,10 - x				x		x + y	(concentrations en mol·L ⁻¹)
(R2)	HCOOH	+	H ₂ O	⇌	HCOO ⁻	+	H ₃ O ⁺	K_{a2}
apporté	0,50				0		0	
équilibre	0,50 - y				y		x + y	(concentrations en mol·L ⁻¹)

Les deux RP sont peu avancées, on peut donc postuler que x et y resteront petites devant les concentrations apportées, donc [HF] ≈ 0,10 mol·L⁻¹ et [HCOOH] ≈ 0,50 mol·L⁻¹.

On écrit alors :

$$\begin{cases} K_{a1} = \frac{x(x+y)}{0,10} \\ K_{a2} = \frac{y(x+y)}{0,50} \end{cases}$$

En divisant ces deux équations, on obtient $\frac{x \cdot 0,5}{y \cdot 0,1} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$, soit $x = 0,796y$... qui confirme bien que les deux avancements sont comparables. On injecte cette dernière relation dans l'un des K_a :

$$K_{a2} = \frac{1,796y^2}{0,5} \Rightarrow y = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow x = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On a bien $x \ll 0,10$ et $y \ll 0,50$: les résultats sont valides !

Conclusion :

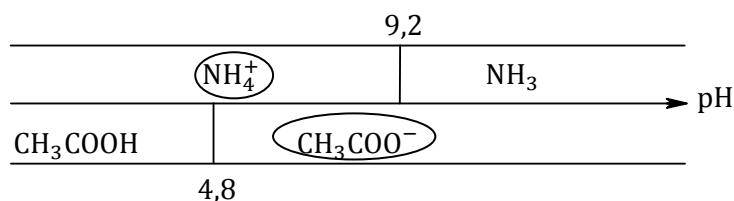
$$\begin{aligned} [\text{HF}] &= 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{HCOOH}] &= 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{F}^-] &= x = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{HCOO}^-] &= y = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= x + y = 1,19 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}; \text{pH} = 1,9 \\ [\text{HO}^-] &= \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 8,4 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

L'autoprotolyse de l'eau est bien entendu négligeable car on trouve $[\text{HO}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$.

5) Concentrations apportées :

$$\begin{cases} C_{\text{NH}_4^+} = 0,015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

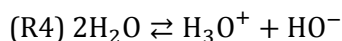
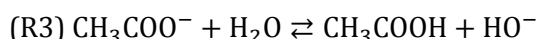
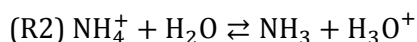
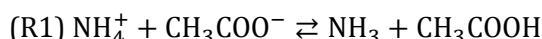
Diagramme de prédominance :



Les espèces apportées sont dans des domaines de prédominance communs, on peut donc prévoir que le système évoluera peu par rapport aux concentrations apportées, donc que NH₄⁺ et CH₃COO⁻ resteront majoritaires à l'équilibre.

Il reste cependant trop d'inconnues pour pouvoir trouver la concentration d'une autre espèce directement.

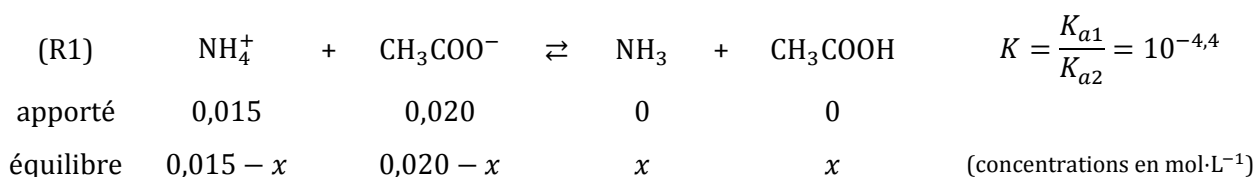
Il faut donc trouver la RP peu avancée qui crée les espèces minoritaires, parmi toutes les réactions possibles :



Pour trouver la RP, on peut raisonner de plusieurs façons.

- la RP est probablement entre l'acide le plus fort et la base la plus forte (on peut s'aider d'un axe de pK_a) ;
- la RP est probablement celle entre espèces ayant les DP les plus étroits en commun (en admettant que l'eau « prédomine » entre les pH 0 et 14) ;
- on estime que le pH sera à peu près « au milieu » entre les valeurs 4,8 et 9,2, soit aux environs de 7,0 (les espèces apportées restent ainsi largement prédominantes, le pH est loin des deux frontières) ; dans ce cas, H_3O^+ et HO^- seront en concentrations voisines de $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, alors que $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ et $[\text{NH}_3]$ seront plutôt de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (pH distant de 2 unités des frontières, donc concentrations 100 fois plus faibles que les concentrations des espèces majoritaires qui sont voisines de $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). La RP doit donc créer CH_3COOH et NH_3 et non pas H_3O^+ ou HO^- .

Chacun de ces trois raisonnements (le troisième étant le plus sûr) conduit à faire l'hypothèse que **la RP est (R1)** :



Cette réaction étant peu avancée, il est logique de penser que x sera négligeable devant les concentrations apportées. On peut alors calculer x par :

$$K = \frac{x^2}{0,015 \times 0,020} \Rightarrow x = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On trouve bien $x \ll 0,015$: la RP est bien peu avancée.

Il faut maintenant vérifier que (R1) est bien la RP. Ceci nous a permis d'établir que les deux espèces les moins minoritaires sont produites en quantité égale par (R1) : $[\text{NH}_3] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = x = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il faut donc calculer les concentrations des espèces H_3O^+ et HO^- afin de vérifier que les réactions qui les créent ((R2), (R3) et (R4)) ont bien un avancement négligeable devant celui de (R1).

Il suffit pour cela de calculer le pH, ce qui est maintenant immédiat car on connaît les concentrations de l'acide et de la base conjuguée dans les deux couples :

$$\text{pH} = 4,8 + \log \frac{0,020}{x} = 9,2 + \log \frac{x}{0,015} = 7,1$$

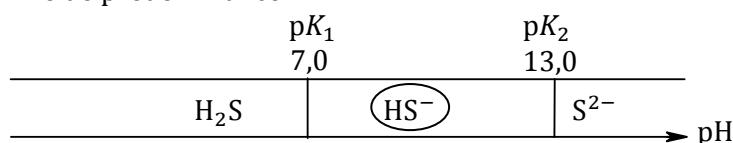
Donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,1} = 7,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: ces deux concentrations sont bien négligeables devant $x = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: la RP est bien (R1) !

Conclusion :

$$\begin{aligned}
 [\text{NH}_4^+] &= 0,015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 [\text{NH}_3] &= [\text{CH}_3\text{COOH}] = x = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= 7,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}; \text{ pH} = \mathbf{7,1} \\
 [\text{HO}^-] &= 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}
 \end{aligned}$$

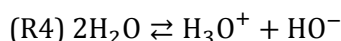
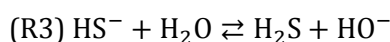
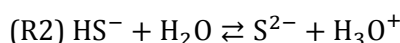
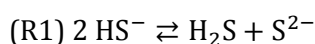
6) Concentration apportée : $C_{\text{HS}^-} = 0,030 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Diagramme de prédominance :



HS^- est une espèce amphotère : la situation s'apparente beaucoup à celle de la question précédente, où l'acide et la base à domaines de prédominance communs seraient une seule et même espèce.

On peut donc écrire les 4 équilibres peu avancés :



En général, dans le cas d'un ampholyte, la réaction prépondérante est (R1) : on a montré en cours que dans ce cas : $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_1 + pK_2) = 10,0$ (formule des ampholytes).

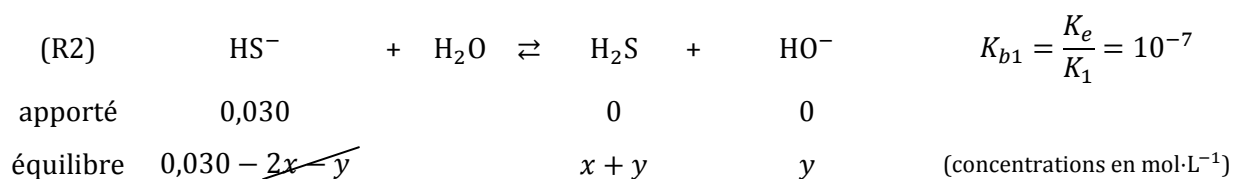
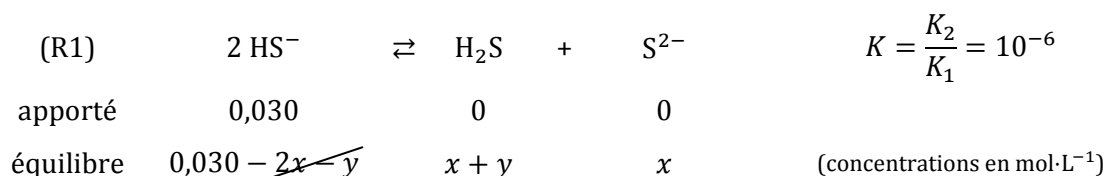
Cette formule n'est valide que si (R1) est prépondérante sur les autres équilibres, c'est-à-dire si $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] \gg [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ et } [\text{HO}^-]$.

Pour vérifier l'hypothèse, on utilise : $\text{pH} = 10,0 = 7,0 + \log \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = 13,0 + \log \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$; si on suppose de plus la RP peu avancée, alors $[\text{HS}^-] = C_{\text{HS}^-} = 0,030 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, dont on tire : $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (valide : la RP est bien peu avancée).

Mais de $\text{pH} = 10,0$, on déduit aussi immédiatement $[\text{HO}^-] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$... qui n'est pas négligeable devant $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{2-}] = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$!

(R1) n'est donc pas seule RP. **La réaction qui pose problème est la réaction qui crée HO^-** (sans créer H_3O^+), **donc la réaction (R3).**

(R1) et (R3) sont alors RP simultanées et on pose le problème ainsi :



En supposant les deux réactions peu avancées, la mise en équation donne :

$$\begin{cases} K = \frac{x(x+y)}{0,030^2} \\ K_{b1} = \frac{y(x+y)}{0,030} \end{cases}$$

En divisant ces deux équations, on obtient $\frac{x}{0,03y} = \frac{K}{K_{b1}}$, donc $x = 0,3y$: les deux avancements sont bien du même ordre de grandeur. On injecte cette relation dans l'une des constantes d'équilibre :

$$K_{b1} = \frac{y(1,3y)}{0,03} \Rightarrow y = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow x = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ces deux valeurs sont bien négligeables devant $0,030 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: les deux RP sont bien très peu avancées.

Conclusion :

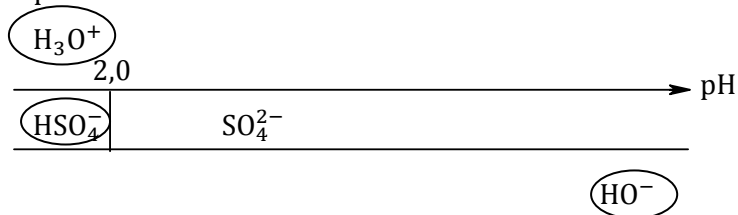
$$\begin{aligned} [\text{HS}^-] &= 0,030 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{H}_2\text{S}] &= x + y = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{S}^{2-}] &= x = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{HO}^-] &= y = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = 2,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}; \text{pH} = 9,7 \end{aligned}$$

7) Concentrations apportées :

$$\begin{cases} C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,10 + 0,20 = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (pH}_{\text{apporté}} = 0,5) \\ C_{\text{HSO}_4^-} = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{HO}^-} = 0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (pH}_{\text{apporté}} = 13,5) \end{cases}$$

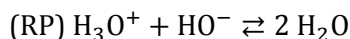
Rappel : L'acide sulfurique est un diacide dont seule la première acidité est forte (équation de dissolution : $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$). On le traite donc comme si on apportait HSO_4^- et H_3O^+ séparément.

Diagramme de prédominance :



On voit que le système apporté possède des espèces **incompatibles**.

Le système doit donc évoluer très fortement. La réaction prépondérante quasi-totale à considérer en premier est la réaction entre les espèces les plus éloignées dans le diagramme, c'est-à-dire entre l'acide le plus fort et la base la plus forte :



Selon la méthode de la RP, on traite cette réaction très avancée comme rigoureusement totale, afin de transformer le problème en un problème équivalent mais beaucoup plus proche de l'état final recherché.

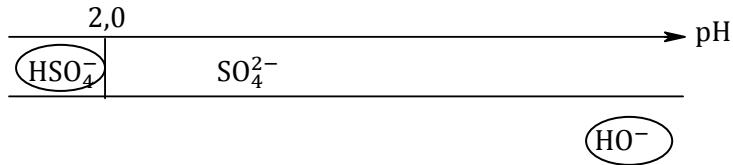
(RP)	H ₃ O ⁺	+	HO ⁻	⇌	2 H ₂ O	
apporté	0,30		0,35			
si totale	0		0,05			(concentrations en mol·L ⁻¹)

- La solution est donc **équivalente** à une solution où on aurait apporté :

$$\begin{cases} C_{\text{HSO}_4^-} = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{HO}^-} = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (pH}_{\text{apporté}} = 12,7) \end{cases}$$

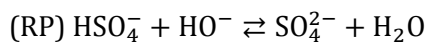
On prend cette nouvelle solution comme point de départ et on recommence...

Diagramme de prédominance :



On voit que le système apporté possède des espèces **incompatibles**.

Le système doit donc évoluer très fortement. La réaction prépondérante quasi-totale est la réaction entre HSO_4^- et HO^- :



Selon la méthode de la RP, on traite cette réaction très avancée comme rigoureusement totale, afin de transformer le problème en un problème équivalent mais beaucoup plus proche de l'état final recherché.

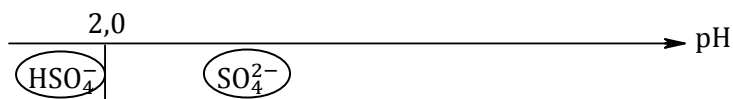
(RP)	HSO_4^-	+	HO^-	\rightleftharpoons	SO_4^{2-}	+	H_2O
apporté	0,20		0,05		0		
si totale	0,15		0		0,05		(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

- La solution est donc **équivalente** à une solution où on aurait apporté :

$$\begin{cases} C_{\text{HSO}_4^-} = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

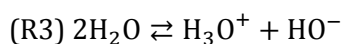
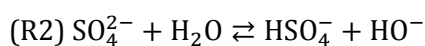
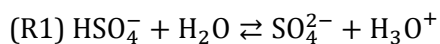
On prend cette nouvelle solution comme point de départ et on recommence...

Diagramme de prédominance :



Il n'y a plus d'espèces incompatibles. On apporte l'acide et la base d'un même couple en concentrations du même ordre de grandeur, on reconnaît donc la situation des **solutions tampon** (vue en cours).

Les réactions a priori peu avancées que l'on peut écrire sont :



Si les réactions sont peu avancées, alors les espèces majoritaires gardent quasiment à l'équilibre leur concentration apportée (approximation des solutions tampons) et on trouve alors immédiatement : $\text{pH} = 2,0 + \log \frac{0,05}{0,15} = 1,5$. Mais cela impliquerait $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,032 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$... qui n'est pas négligeable devant $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$!

La réaction (R1) qui crée H_3O^+ est donc la RP et son avancement n'est pas négligeable... il faut donc résoudre :

(R1)	HSO_4^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	SO_4^{2-}	+	H_3O^+	K_a
apporté	0,15				0,05		0	
équilibre	$0,15 - x$				$0,05 + x$		x	(concentrations en mol·L ⁻¹)

$$K_a = 10^{-2,0} = \frac{x(0,05 + x)}{0,15 - x}$$

$$x^2 + (0,05 + K_a)x - 0,15K_a = 0$$

$$\Rightarrow x = 0,019 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Conclusion :

$$[\text{HSO}_4^-] = 0,15 - x = 0,131 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,05 + x = 0,069 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 0,019 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}; \text{pH} = 1,7$$

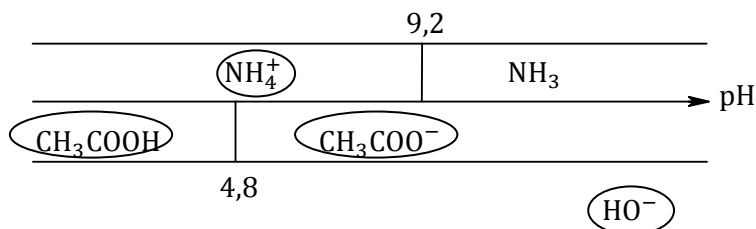
$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 5,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On vérifie : (R2) et (R3) étaient bien négligeables car $[\text{HO}^-] \ll x$.

8) Concentrations apportées :

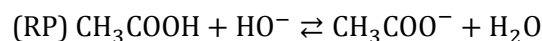
$$\begin{cases} C_{\text{NH}_4^+} = 0,10 + 0,05 = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{HO}^-} = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{pH}_{\text{apporté}} = 12,3) \end{cases}$$

Diagramme de prédominance :



On voit que le système apporté possède des espèces **incompatibles**.

Le système doit donc évoluer très fortement. La réaction prépondérante quasi-totale est la réaction entre les espèces les plus éloignées dans le diagramme, c'est-à-dire entre l'acide le plus fort et la base la plus forte :



Selon la méthode de la RP, on traite cette réaction très avancée comme rigoureusement totale, afin de transformer le problème en un problème équivalent mais beaucoup plus proche de l'état final recherché.

(RP)	CH_3COOH	+	HO^-	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	+	H_2O
apporté	0,15		0,15		0,05		
si totale	0		0		0,20		(concentrations en mol·L ⁻¹)

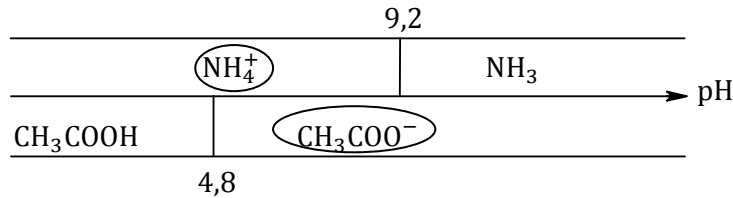
• La solution est donc **équivalente** à une solution où on aurait apporté :

$$\begin{cases} C_{\text{NH}_4^+} = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

On prend cette nouvelle solution comme point de départ et on recommence...

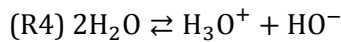
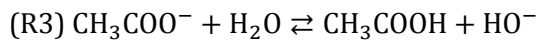
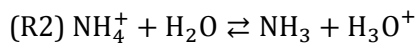
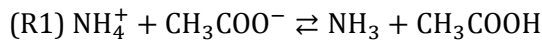
On se rend compte alors qu'on retombe sur un problème similaire à la question 5) ...

Diagramme de prédominance :



Les espèces apportées sont dans des domaines de prédominance communs, on peut donc prévoir que le système évoluera peu par rapport aux concentrations apportées, donc que NH₄⁺ et CH₃COO⁻ resteront majoritaires à l'équilibre.

Il faut donc trouver la RP peu avancée qui crée les espèces minoritaires, parmi toutes les réactions possibles :



Comme pour 5), on fait l'hypothèse que **la RP est (R1)** :

	(R1)	NH_4^+	+	CH_3COO^-	\rightleftharpoons	NH_3	+	CH_3COOH	$K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{-4,4}$
apporté		0,15		0,20		0		0	
équilibre		$0,15 - x$		$0,20 - x$		x		x	(concentrations en mol·L ⁻¹)

Cette réaction étant peu avancée, il est logique de penser que x sera négligeable devant les concentrations apportées. On peut alors calculer x par :

$$K = \frac{x^2}{0,15 \times 0,20} \Rightarrow x = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On trouve bien $x \ll 0,15$: la RP est bien peu avancée.

Finalement :

$$\text{pH} = 4,8 + \log \frac{0,20}{x} = 9,2 + \log \frac{x}{0,15} = 7,1$$

Donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,1} = 7,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: ces deux concentrations, créées par (R2), (R3) et (R4) sont bien négligeables devant $x = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: la RP est bien (R1) !

Conclusion :

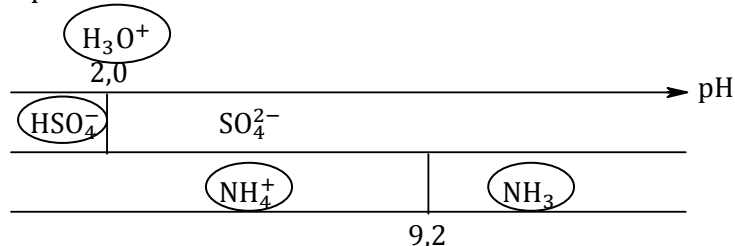
$$\begin{aligned}
 [\text{NH}_4^+] &= 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 [\text{CH}_3\text{COO}^-] &= 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 [\text{NH}_3] &= [\text{CH}_3\text{COOH}] = x = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= 7,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}; \text{pH} = 7,1 \\
 [\text{HO}^-] &= 1,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}
 \end{aligned}$$

9) Concentrations apportées :

$$\begin{cases}
 C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (pH}_{\text{apporté}} = 2,0) \\
 C_{\text{HSO}_4^-} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 C_{\text{NH}_3} = 0,015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 C_{\text{NH}_4^+} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}
 \end{cases}$$

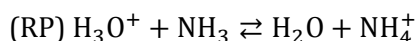
Rappel : L'acide sulfurique est un diacide dont seule la première acidité est forte (équation de dissolution : $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$). On le traite donc comme si on apportait HSO_4^- et H_3O^+ séparément.

Diagramme de prédominance :



On voit que le système apporté possède des espèces **incompatibles**.

Le système doit donc évoluer très fortement. La réaction prépondérante quasi-totale est la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte :



Selon la méthode de la RP, on traite cette réaction très avancée comme rigoureusement totale, afin de transformer le problème en un problème équivalent mais beaucoup plus proche de l'état final recherché.

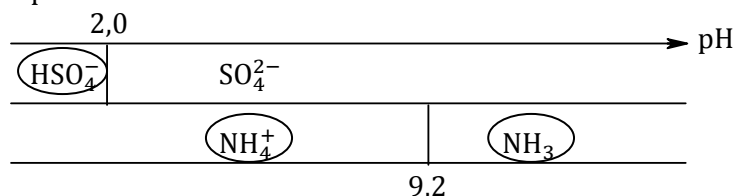
(RP)	H_3O^+	+	NH_3	\rightleftharpoons	H_2O	+	NH_4^+	
apporté	0,010		0,015				0,005	
si totale	0		0,005				0,015	(concentrations en mol·L ⁻¹)

• La solution est donc **équivalente** à une solution où on aurait apporté :

$$\begin{cases}
 C_{\text{HSO}_4^-} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 C_{\text{NH}_3} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 C_{\text{NH}_4^+} = 0,015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}
 \end{cases}$$

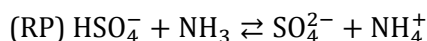
On prend cette nouvelle solution comme point de départ et on recommence...

Diagramme de prédominance :



On voit que le système apporté possède des espèces **incompatibles**.

Le système doit donc évoluer très fortement. La réaction prépondérante quasi-totale est la réaction entre HSO_4^- et NH_3 :



Selon la méthode de la RP, on traite cette réaction très avancée comme rigoureusement totale, afin de transformer le problème en un problème équivalent mais beaucoup plus proche de l'état final recherché.

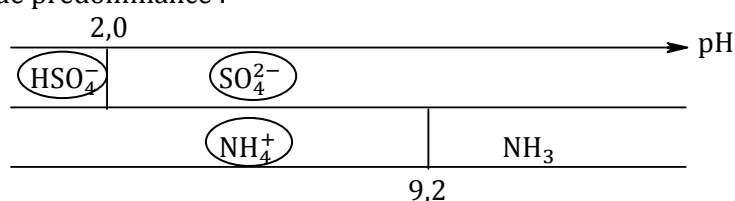
(RP)	HSO_4^-	+	NH_3	\rightleftharpoons	SO_4^{2-}	+	NH_4^+	
apporté	0,010		0,005		0		0,015	
si totale	0,005		0		0,005		0,020	(concentrations en mol·L ⁻¹)

• La solution est donc **équivalente** à une solution où on aurait apporté :

$$\begin{cases} C_{\text{HSO}_4^-} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{NH}_4^+} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

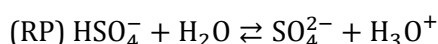
On prend cette nouvelle solution comme point de départ et on recommence...

Diagramme de prédominance :



Il n'y a plus d'espèces incompatibles. La situation doit alors peut évoluer, et on peut prévoir que le pH sera voisin de 2 à cause du couple $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$.

Les réactions a priori peu avancées que l'on peut écrire sont nombreuses (les acides faibles HSO_4^- et NH_4^+ avec l'eau, la base faible SO_4^{2-} avec l'eau, SO_4^{2-} avec NH_4^+ et l'autoprotolyse). Mais il est facile de voir que la RP sera :



En effet, HSO_4^- est un acide particulièrement fort et est responsable de la libération d'ions H_3O^+ pour un pH prévisible autour de 2 ; la situation est très voisine de celle de la question 7.

En outre, comme on s'attend à être très loin de la frontière entre NH_4^+ et NH_3 , la concentration de NH_3 sera probablement infime, donc les réactions mettant en jeu NH_4^+ ne seront pas RP...

Si la RP est peu avancée, alors les espèces majoritaires gardent quasiment à l'équilibre leur concentration apportée (approximation des solutions tampons) et on trouve immédiatement :

$\text{pH} = 2,0 + \log \frac{0,005}{0,005} = 2,0$. Mais cela impliquerait $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$... qui n'est pas négligeable devant $0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$!

Il faut donc résoudre :

(RP)	HSO_4^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	SO_4^{2-}	+	H_3O^+	K_a
apporté	0,005				0,005		0	
équilibre	$0,005 - x$				$0,005 + x$		x	(concentrations en mol·L ⁻¹)

$$K_a = 10^{-2,0} = \frac{x(0,005 + x)}{0,005 - x}$$

$$x^2 + (0,005 + K_a)x - 0,005K_a = 0 \Rightarrow x = 0,0028 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Si cette réaction est bien RP, on a donc $[H_3O^+] = x = 0,0028 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit $\text{pH} = 2,6$.
Toutes les autres réactions envisageables que l'on a négligées créent NH_3 ou HO^- . Il faut donc vérifier que les concentrations de ces deux espèces sont négligeables devant l'avancement de la RP, c'est-à-dire devant $x = 0,0028 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

$$\text{pH} = 2,6 = 9,22 + \log \frac{[NH_3]}{0,020} \text{ donne } [NH_3] = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll x : \text{c'est valide}$$

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]} = 3,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll x : \text{c'est valide}$$

Conclusion :

$$\begin{aligned}
 [HSO_4^-] &= 0,005 - x = 0,0022 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 [SO_4^{2-}] &= 0,005 + x = 0,0078 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 [NH_4]^+ &= 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 [NH_3] &= 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 [H_3O^+] &= x = 0,0028 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} ; \text{pH} = 2,6 \\
 [HO^-] &= 3,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}
 \end{aligned}$$

10) Dans cette question, on connaît le pH que l'on souhaite obtenir et on doit déterminer la concentration de soude à apporter pour y parvenir.

• **Choix de l'état initial :**

Comme on l'a montré tout au long de la question précédente, la solution du 9) est équivalente :

- à un mélange $C_{H_3O^+} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{HSO_4^-} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{NH_3} = 0,015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{NH_4^+} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (état n°1) ;
- à un mélange $C_{HSO_4^-} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{NH_3} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{NH_4^+} = 0,015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (état n°2) ;
- à un mélange $C_{HSO_4^-} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{SO_4^{2-}} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{NH_4^+} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (état n°3) ;
- à un mélange $[HSO_4^-] = 0,0022 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[SO_4^{2-}] = 0,0078 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[NH_4]^+ = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[NH_3] = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[H_3O^+] = 0,0028 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[HO^-] = 3,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (état n°4, équilibre).

Dans ce dernier cas n°4, il s'agit de **l'état d'équilibre** de la solution 9). **Mais il serait très maladroit de raisonner à partir de là pour notre ajout de soude**, car le nombre d'espèces est beaucoup trop nombreux, les ordres de grandeur ne correspondent pas les uns avec les autres...

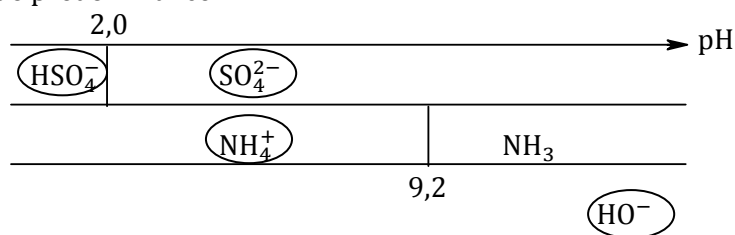
Lorsqu'un exercice enchaîne les questions d'ajouts successifs, il est toujours fortement conseillé de repartir d'un état équivalent à des concentrations **apportées** (état n°1, 2 ou 3).

En général, il est plus judicieux de partir de l'état le plus proche de l'état d'équilibre (état n°3), car c'est lui le plus proche de la vraie nature de la solution. On comprendra donc mieux les phénomènes consécutifs à notre ajout et on limitera le nombre de RP quasi-totales à écrire.

Par conséquent, les concentrations apportées sont :

$$\left\{ \begin{array}{l}
 C_{HSO_4^-} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 C_{SO_4^{2-}} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 C_{NH_4^+} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\
 C_{HO^-} = \text{inconnue à déterminer}
 \end{array} \right.$$

Diagramme de prédominance :

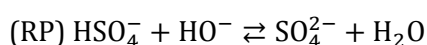


On voit que la soude que l'on doit apporter :

- doit tout d'abord transformer **l'intégralité** de HSO_4^- en SO_4^{2-} , afin que l'on quitte la zone tampon autour du pH de 2 ;
- doit ensuite transformer **une partie** de NH_4^+ en NH_3 afin que l'on obtienne un **tampon ammonium/ammoniac**, puisque le pH souhaité est voisin de la frontière de prédominance de ce couple.

Il faut donc apporter $C_{\text{HO}^-} = 0,005 + C$, où C est à déterminer.

La première réaction prépondérante quasi-totale est donc :



Selon la méthode de la RP, on traite cette réaction très avancée comme rigoureusement totale, afin de transformer le problème en un problème équivalent mais beaucoup plus proche de l'état final recherché.

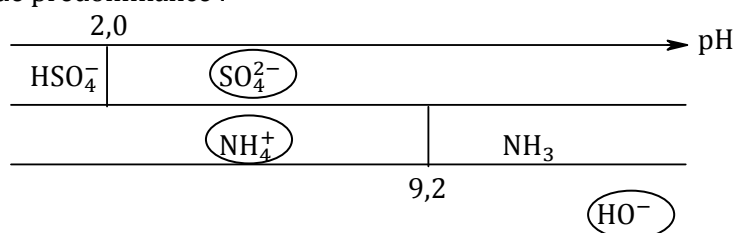
(RP)	HSO_4^-	+	HO^-	\rightleftharpoons	SO_4^{2-}	+	H_2O	
apporté	0,005		$0,005 + C$		0,005			
si totale	0		C		0,010			(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

• La solution est donc **équivalente** à une solution où on aurait apporté :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{NH}_4^+} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{HO}^-} = C, \text{ qui reste à déterminer} \end{array} \right.$$

On prend cette nouvelle solution comme point de départ et on recommence...

Diagramme de prédominance :



La RP que l'on considère totale est maintenant :

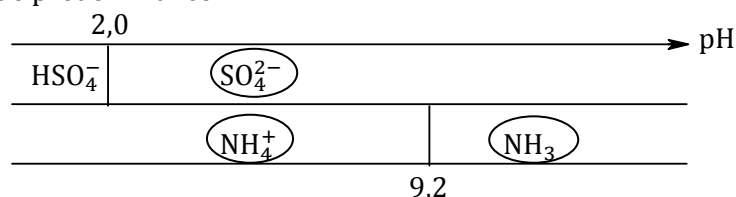
(RP)	NH_4^+	+	HO^-	\rightleftharpoons	NH_3	+	H_2O	
apporté	0,020		C		0			
si totale	$0,020 - C$		0		C			(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

• La solution est donc **équivalente** à une solution où on aurait apporté :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{NH}_4^+} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} - C \\ C_{\text{NH}_3} = C, \text{ qui reste à déterminer} \end{array} \right.$$

On prend cette nouvelle solution comme point de départ et on recommence...

Diagramme de prédominance :



Il n'y a plus d'espèces incompatibles. La situation doit alors peut évoluer, on a bien constitué une solution tampon ammoniacale, au pH voisin de 9,2.

Si on suppose que toutes les réactions que l'on peut écrire sont maintenant négligeables, alors les concentrations n'évoluent plus notablement, l'approximation des tampons est valable et on peut écrire :

$$\text{pH} = 10,0 = 9,2 + \log \frac{C}{0,020 - C}$$

Ceci permet de calculer la concentration C :

$$C = \frac{0,020 \times 10^{0,8}}{1 + 10^{0,8}} = 0,017 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ce résultat est valide si aucune réaction ne modifie les concentrations des espèces majoritaires du tampon, c'est-à-dire :

$$[\text{NH}_4^+] = 0,020 - C = 0,003 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] = 0,017 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$(\text{et } [\text{SO}_4^{2-}] = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

Pour la vérification, on calcule les concentrations des espèces minoritaires :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{K_a} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

... toutes ces concentrations sont bien négligeables devant les concentrations des espèces du tampon : le résultat est valide.

Note : la RP peu avancée responsable de la basicité est $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{HO}^-$.

Conclusion :

Pour constituer cette solution tampon, on a apporté : $C_{\text{HO}^-} = 0,005 + C = 0,022 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Le volume étant de 1L, on a apporté une quantité de matière de soude de :

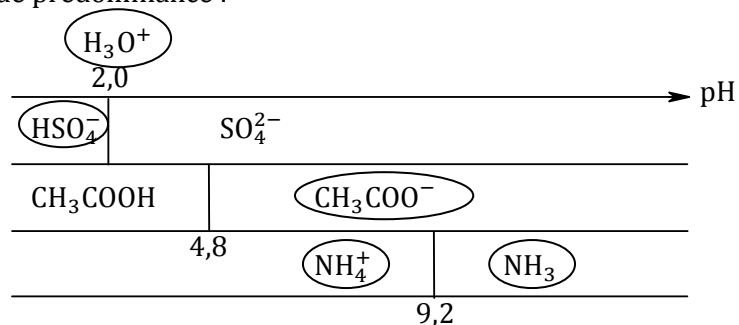
$$n = 0,022 \text{ mol}$$

11) Concentrations apportées :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ (pH}_{\text{apporté}} = 2,0) \\ C_{\text{HSO}_4^-} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{NH}_4^+} = 0,005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{NH}_3} = 0,020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{array} \right.$$

Rappel : L'acide sulfurique est un diacide dont seule la première acidité est forte (équation de dissolution : $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$). On le traite donc comme si on apportait HSO_4^- et H_3O^+ séparément.

Diagramme de prédominance :



D'après le diagramme, de nombreuses espèces sont **incompatibles**.

La réaction prépondérante quasi-totale, entre l'acide le plus fort et la base la plus forte, est :

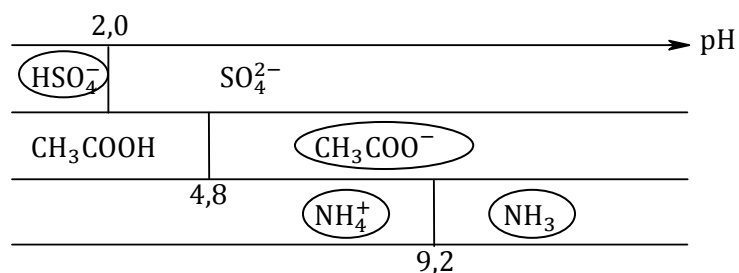
(RP)	H_3O^+	+	NH_3	\rightleftharpoons	H_2O	+	NH_4^+	
apporté	0,010		0,020				0,005	
si totale	0		0,010				0,015	(concentrations en mol·L ⁻¹)

• La solution est donc **équivalente** à une solution où on aurait apporté :

$$\begin{cases} C_{\text{HSO}_4^-} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{NH}_4^+} = 0,015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{NH}_3} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

On prend cette nouvelle solution comme point de départ et on recommence...

Diagramme de prédominance :



D'après le diagramme, on voit que NH_3 et HSO_4^- ont des domaines de prédominance nettement disjoints.

On prévoit donc que la **réaction prépondérante** ci-dessous est quasi-totale :

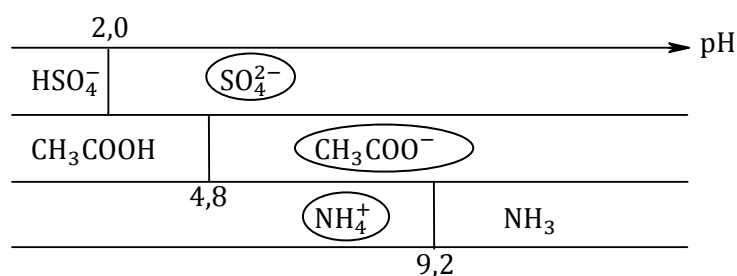
(RP)	HSO_4^-	+	NH_3	\rightleftharpoons	SO_4^{2-}	+	NH_4^+	
apporté	0,010		0,010		0		0,015	
si totale	0		0		0,010		0,025	(concentrations en mol·L ⁻¹)

• La solution est donc **équivalente** à une solution où on aurait apporté :

$$\begin{cases} C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{NH}_4^+} = 0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

On prend cette nouvelle solution comme point de départ et on recommence...

Diagramme de prédominance :



D'après le diagramme, on voit que toutes les espèces ont des domaines de prédominance compatibles. Par conséquent, on en déduit que cette situation est proche de l'état d'équilibre.

Les espèces majoritaires devraient donc être à l'équilibre : SO_4^{2-} , CH_3COO^- et NH_4^+ .

On peut postuler que tous les équilibres que l'on peut maintenant écrire (et ils sont nombreux !) seront très peu avancés, et que les concentrations des espèces majoritaires resteront quasiment égales à :

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Afin de vérifier cette hypothèse, et calculer le pH, il faut calculer les concentrations des espèces minoritaires.

Pour cela, on peut chercher la **réaction prépondérante**, qui devrait être la réaction entre les deux espèces ayant les domaines de prédominance communs les plus étroits, à savoir NH_4^+ et CH_3COO^- (acide le plus fort avec base la plus forte)... et on se ramène encore une fois à une situation équivalente à celle des questions 5 et 8 :

(RP)	NH_4^+	+	CH_3COO^-	\rightleftharpoons	NH_3	+	CH_3COOH	$K = 10^{4,8-9,2} = 10^{-4,4}$
apporté	0,025		0,010		0		0	
équilibre	$0,025 - x$		$0,010 - x$		x		x	(concentrations en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

On peut alors calculer x par :

$$K = \frac{x^2}{0,025 \times 0,010} \Rightarrow x = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On vérifie immédiatement l'hypothèse $x \ll 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: cette réaction ne modifie pas les concentrations des espèces majoritaires, comme postulé plus haut.

Ceci permet d'établir :

$$[\text{NH}_3] = [\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Il reste à vérifier que cette réaction peu avancée était bien la réaction prépondérante.

Pour cela, il faut s'assurer que toutes les autres espèces sont négligeables devant NH_3 et CH_3COOH .

On trouve :

$$\text{pH} = 4,8 + \log \frac{0,010}{1,0 \cdot 10^{-4}} = 6,8, \text{ soit } [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll 1,0 \cdot 10^{-4} : \text{ valide}$$

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{1,6} \cdot 10^{-7} = 6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll 1,0 \cdot 10^{-4} : \text{ valide}$$

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{K_a} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll 1,0 \cdot 10^{-4} : \text{ valide}$$

Conclusion :

