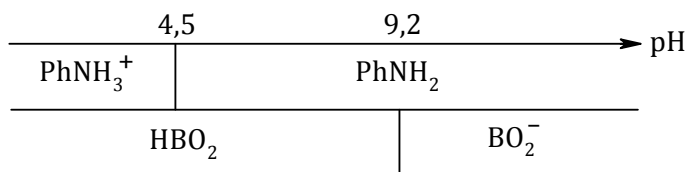


Corrigé exercice 6

MÉLANGES D'ACIDES ET DE BASES

PREMIÈRE PARTIE : Mélange d'un acide faible et d'une base faible

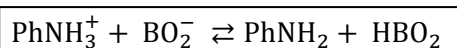
1) Diagramme de prédominance :



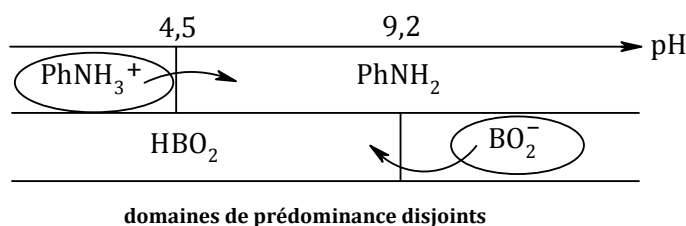
On calcule les concentrations apportées :

$$\begin{cases} C_{\text{PhNH}_3^+} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{BO}_2^-} = 0,150 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

2) Les espèces apportées PhNH_3^+ et BO_2^- sont dans des **domaines de prédominance disjoints**. On prévoit donc la réaction quasi-totale :



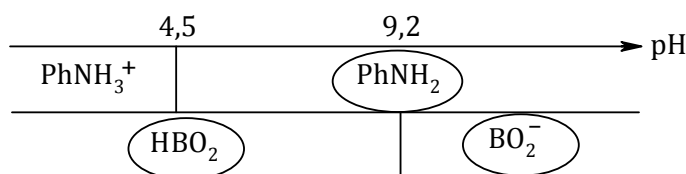
Ceci peut se schématiser ainsi sur le diagramme :



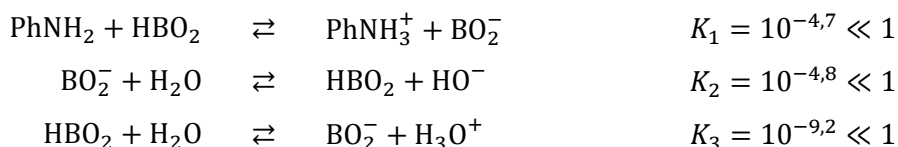
Par **bilan de matière** de cette réaction **considérée comme totale**, on montre que le système est **équivalent** au mélange :

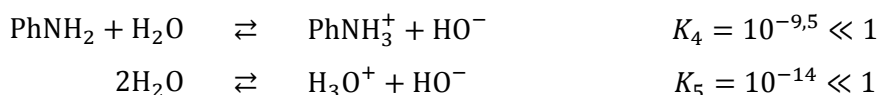
$$\begin{cases} C_{\text{PhNH}_2} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{HBO}_2} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{BO}_2^-} = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

Ce nouveau système obtenu ne possède plus de domaines disjoints. C'est un état **proche de l'équilibre** :



3) Toutes les autres réactions que l'on peut écrire à partir des espèces précédentes dissoutes dans l'eau ont une constante d'équilibre très inférieure à 1 (on voit qu'elles sont défavorables sur une échelle de pK_a , ou bien que les domaines de prédominance sont communs). Il s'agit des réactions :





On en déduit que les concentrations :

$$\begin{cases} C_{\text{PhNH}_2} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{HBO}_2} = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{BO}_2^-} = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

... doivent très peu varier. On fait donc **l'hypothèse** que les concentrations des espèces majoritaires restent à **l'équilibre** :

$$\begin{aligned} [\text{PhNH}_2] &= 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{HBO}_2] &= 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ [\text{BO}_2^-] &= 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

4) On calcule les concentrations des espèces minoritaires :

$$\text{pH} = 9,2 + \log \frac{0,050}{0,100} = 8,9 \quad \text{donc} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8,9} = 1,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On en tire :

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Et enfin :

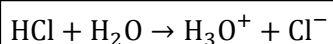
$$\text{pH} = 8,9 = 4,8 + \log \frac{0,100}{[\text{PhNH}_3^+]} \quad \text{donne} \quad [\text{PhNH}_3^+] = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Les trois concentrations des espèces minoritaires sont bien complètement négligeables devant les concentrations des espèces majoritaires, ce qui **valide l'hypothèse** et les résultats.

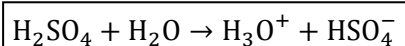
DEUXIÈME PARTIE : Mélange de deux acides et d'une base forte

1) Attention à bien transcrire la situation initiale :

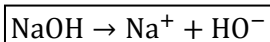
L'acide chlorhydrique est un **acide fort** :



Pour l'acide sulfurique, **seule la première acidité est forte** :



L'hydroxyde de sodium est une **base forte** :

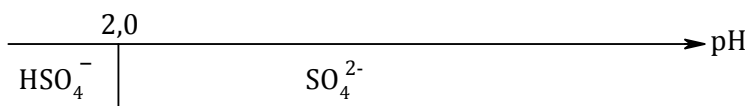


Ces trois réactions de dissolution sont totales. On considère donc pour bien poser le problème qu'on apporte les ions séparément ; le problème revient donc à un mélange des concentrations apportées suivantes :

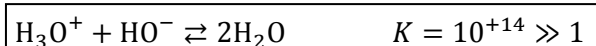
$$\begin{cases} C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,10 + 0,20 = 0,30 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{HSO}_4^-} = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{HO}^-} = 0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

L'électroneutralité est assurée par les ions spectateurs Cl^- et Na^+ apportés en concentrations respectives 0,10 et 0,35 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

2) Diagramme de prédominance :



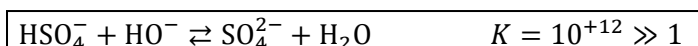
3) La réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte est :



Le bilan de matière de cette réaction **considérée comme totale** montre que le système est **équivalent** à un mélange :

$$\begin{cases} C_{\text{HSO}_4^-} = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ C_{\text{HO}^-} = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{cases}$$

4) On peut alors envisager une nouvelle réaction très avancée :



Le bilan de matière de cette réaction **considérée comme totale** montre que le système est **équivalent** à un mélange :

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

5) On ne trouve alors plus de réaction très avancée. On peut alors faire l'**hypothèse** que rien ne modifiera sensiblement les concentrations des espèces majoritaires et qu'à l'**équilibre** on conserve :

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

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

Le pH se calcule alors par :

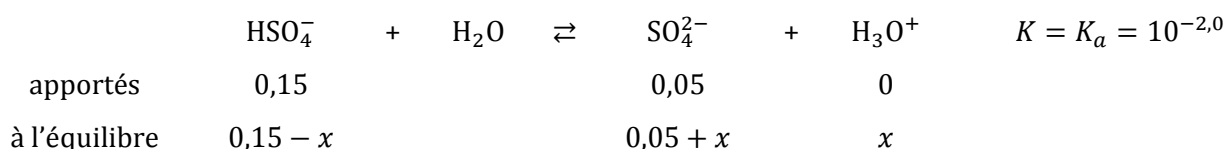
$$\text{pH} = 2,0 + \log \frac{0,05}{0,15} = 1,5$$

... dont on tire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1,5} = 0,032 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On remarque alors que cette concentration **n'est pas négligeable** devant celles de HSO_4^- et SO_4^{2-} ! Ceci veut dire qu'une réaction non négligeable créant H_3O^+ fait évoluer sensiblement les valeurs $C_{\text{HSO}_4^-} = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $C_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Cette réaction est :



x n'est pas négligeable car la constante d'équilibre n'est pas suffisamment petite : HSO_4^- est un acide relativement fort.

On doit alors dans ce cas résoudre l'équation du second degré :

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

... qui donne $x = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On peut alors conclure :

$$[\text{HSO}_4^-] = 0,131 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}; [\text{SO}_4^{2-}] = 0,069 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}; [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,019 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et } \text{pH} = 1,7.$$

Remarque : $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 5,3 \cdot 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, qui est bien ultra minoritaire. On se doutait bien d'après le diagramme de prédominance que le pH serait voisin de 2 et que les réactions créant HO^- seraient absolument négligeables.