

Exercice II : Solution aqueuse d'un acide faible***Énoncé***

- 1- Calculer le pH d'une solution d'acide nitreux HNO_2 de concentration C , dans les 3 cas suivants :

$$C_1 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}; C_3 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

- 2- Calculer pour chaque concentration le coefficient de dissociation de l'acide nitreux. Conclure.

On rappelle que le coefficient de dissociation est défini comme la quantité d'acide dissociée sur la quantité d'acide initiale.

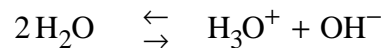
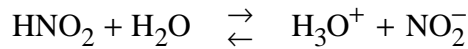
- 3- On dissout 10^{-4} mol d'acide monochloroacétique dans 100 mL d'eau. Calculer le pH de la solution.

Données : $\text{pK}_A (\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-) = 3,2$;

$\text{pK}_a (\text{ClCH}_2\text{COOH}/\text{ClCH}_2\text{COO}^-) = 2,9$

Correction :

1- Les deux équilibres à considérer, dans les 3 cas suivants, pour le calcul du pH de la solution sont d'une part l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau et la dissociation partielle de l'acide nitreux HNO_2 de concentration C_i dans l'eau :



$$\text{soit } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_2^-] + [\text{OH}^-] = h$$

La conservation de la matière concernant l'acide nitreux HNO_2 donne la relation :

$$C_i = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-]$$

Les équilibres étant réalisées, les concentrations des différentes espèces concernées vérifient :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]}$$

$$\text{et } K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

On en déduit les relations suivants :

$$[\text{NO}_2^-] = h - \frac{K_e}{h}$$

$$[\text{HNO}_2] = C_i - \left(h - \frac{K_e}{h} \right)$$

On obtient ainsi une équation du 3^{ième} degré :

$$K_a = \frac{\left(h - \frac{K_e}{h} \right) \cdot h}{C_i - \left(h - \frac{K_e}{h} \right)}$$

Cette équation du 3^{ième} degré se simplifie selon les différents suivants :

- $C_i = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: il s'agit d'une solution acide d'un acide faiblement dissocié ; on peut donc supposer que :

Exercice IV-3

- la quantité d'ions hydronium produits par l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est négligeable, soit $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ vérifié si $pH < 6,5$, d'où :

$$[H_3O^+] \approx [NO_2^-]$$

- l'acide est faiblement dissocié, soit $[HNO_2] \gg [NO_2^-]$ vérifié pour $pH < pK_a - 1$, d'où :

$$[HNO_2] \approx C_1$$

On trouve alors :

$$K_a \approx \frac{h^2}{C_1} \text{ soit } pH \approx \frac{1}{2} p(K_a C_1) \approx 2,1$$

Le coefficient de dissociation vaut : $\alpha = 7,9\%$.

Il faut vérifier les hypothèses, notamment : $pH < pK_a - 1$ c'est-à-dire que la forme acide prédomine par rapport à la forme basique.

- $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$: il s'agit d'une solution d'acide faible, faiblement dissocié ; on peut donc supposer que :

- la quantité d'ions hydronium produits par l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est négligeable, soit $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ vérifié si $pH < 6,5$, d'où :

$$[H_3O^+] \approx [NO_2^-]$$

- la quantité d'acide nitreux restant est :

$$[HNO_2] \approx C_1 - h$$

On résout une équation du 2nd degré :

$$K_a \approx \frac{h^2}{C_2 - h}$$

$$\text{soit } h^2 + K_a \cdot h - K_a \cdot C_2 = 0$$

On trouve : $pH = 2,7$; $\alpha = 22\%$.

- $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$: il s'agit d'une solution acide, d'acide faible, fortement dilué ; on peut supposer :

- la quantité d'ions hydronium produits par l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau est négligeable, soit $[H_3O^+] \gg [OH^-]$ vérifié si $pH < 6,5$, d'où :

$$[H_3O^+] \approx [NO_2^-]$$

- l'acide a un comportement d'acide fort, soit :

$$[NO_2^-] \approx C_3$$

vérifié si la concentration de l'acide nitreux HNO_2 restant est négligeable

devant celle de l'ion nitrite NO_2^- ,

$$[HNO_2] \ll [NO_2^-] \text{ soit } pH > pK_a + 1$$

On trouve alors : $pH = 5$ (il faut vérifier que la base prédomine par rapport à l'acide ce qui est le cas).

Seuls les acides dont le pK_a est inférieur à 5,5 peuvent avoir un comportement d'acide fort lorsqu'ils sont fortement dilués car :

$$6,5 > pH > pK_a + 1$$

$\alpha = 100\%$: la dissociation de l'acide augmente donc avec la dilution.