

Réaction chimique par échange de proton

TD DU LUNDI 7 DÉCEMBRE 2015

Pour l'ensemble des exercices on rappelle que $K_e = [H_3O^+][HO^-] = 10^{-14}$.

1 Base forte dans l'eau

On regarde la dissolution totale de $Ca(OH)_2(s)$ dans un volume d'eau d'un litre. On introduit une masse $m_{Ca(OH)_2} = 400$ mg de $Ca(OH)_2$.

On donne les masses molaires suivantes :

$$M_{Ca} = 40,1 \text{ g.mol}^{-1}, M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}, M_H = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

1. Ecrire la réaction de dissolution et faire le tableau d'avancement.
2. Déterminer le pH en fonction de $[HO^-]$.
3. Donner la valeur numérique du pH en fin de la dissolution.

2 Régulation du pH

On introduit maintenant de l'acide méthanoïque dans la solution précédente avec une concentration apportée c_0 . On garde un volume total de solution d'un litre. On donne la constante d'acidité $K_a(HCOOH/HCOO^-) = 10^{-3,751}$.

1. Rappeler la formule topologique de l'acide méthanoïque et identifier le proton labile.
2. Identifier les couples acide/base présents. Ecrire la réaction correspondante.
3. Calculer la constante de réaction K . Que peut-on en conclure ?

Dans un premier temps, on souhaite abaisser le pH à 10. On suppose que le réactif limitant est l'acide méthanoïque.

4. Ecrire le pH en fonction de c_0 .
5. Trouver la concentration c_0 correspondant à $\text{pH} = 10$.

Dans un second temps, on souhaite ramener le pH à 4.

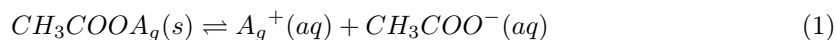
6. Dans quel domaine de pH se trouve-t-on ?

Dans ce cas là, $[H_3O^+]_{\text{final}} \gg [HO^-]_{\text{final}}$. Le calcul précédent n'est plus valable. C'est maintenant HO^- qui doit être le réactif limitant de la réaction écrite en question 2. Pour ce faire, on doit introduire de l'acide en excès.

7. Que se passe-t-il quand on introduit l'acide en excès ?
8. Quels sont les couples acide/base mis en jeu maintenant ?
9. Ecrire la réaction et son tableau d'avancement.
10. En déduire la concentration totale en acide c_0 que l'on doit alors introduire.

3 Solubilité de l'éthanoate d'argent en fonction du pH

Dans cet exercice on considère la réaction de dissolution de l'éthanoate d'argent (solide) dans de l'eau. Le processus de la réaction est le suivant :



On donne la constante de réaction à l'équilibre correspondante $K_s = 2 \times 10^{-3}$. On définit la solubilité s comme étant la quantité de matière de $CH_3COOA_g(s)$ qui s'est dissout dans l'eau à l'équilibre. Afin de simplifier les calculs on se placera dans un volume de solution V de 1L.

3.1 Calcul approché de la solubilité

Ici on fait une approximation et on considère dans un premier temps que les produits de la réaction (1) ne réagissent pas avec l'eau.

1. Exprimer K_s en fonction de $[CH_3COO^-]_{\text{final}}$ et $[A_g^+]_{\text{final}}$.
2. A l'aide d'un tableau d'avancement, donner la solubilité s_{approx} en fonction de K_s .
3. Faire l'application numérique.

Dans un deuxième temps on veut vérifier l'approximation faite. Pour cela on souhaite montrer que la réaction de consommation des produits est très limitée. On considère alors CH_3COOH , l'acide conjugué de la base CH_3COO^- . A ce couple acide/base on associe la constante d'acidité $K_a = 10^{-4.8}$. Pour les questions suivantes on suppose que la réaction (1) est terminée : la solution reste saturée.

4. Quelle est la réaction susceptible de ce produire entre l'eau et les produits ?
5. A l'aide d'un tableau d'avancement calculer la concentration finale en HO^- et CH_3COO^- .
6. Conclure quantitativement quant à l'approximation et calculer le pH de la solution.

3.2 Calcul exact de la solubilité

En réalité les choses sont plus complexes car au fur et à mesure que la réaction de dissolution se produit, la réaction acido-basique consomme des ions éthanoate, de ce fait une plus grande quantité d'éthanoate d'argent devra passer en solution pour que le quotient de réaction de (1) atteigne la valeur de K_s , ce qui change la valeur de s .

7. Montrer que $s_{\text{exact}} = [CH_3COO^-]_{\text{final}} + [CH_3COOH]_{\text{final}}$.
8. En déduire que la solubilité peut se mettre sous la forme :

$$s_{\text{exact}} = \sqrt{K_s \left(1 + \frac{10^{-\text{pH}}}{K_a} \right)}$$

9. Représenter $s_{\text{exact}} = f(\text{pH})$.
10. Calculer s_{exact} pour un pH de 7 et de 3. Conclure.

3.3 Pour aller plus loin

11. Comparer $10^{-(\text{pH}-\text{p}K_a)}$ à 1 pour un pH supérieur à 6 ?
12. Montrer alors que dans ce cas l'erreur relative ε_s faite entre s_{approx} calculée en partie 1 et s_{exact} calculée en partie 2 peut se mettre sous la forme :

$$\varepsilon_s \simeq \frac{1}{2} \times 10^{-(\text{pH}-\text{p}K_a)}$$

Pour cela on pourra utiliser : $\forall x \ll 1 \quad \sqrt{1+x} \simeq 1 + \frac{1}{2}x$

13. A partir de quelle valeur de pH a-t'on une erreur relative de moins de 1% ?