

Exercice : calcul de la constante d'acidité

Énoncé
type

Déterminer une valeur de pK_a

Le chlorure d'hydroxylammonium, de formule NH_3OHCl , est un solide ionique blanc, utilisé dans le domaine industriel pour la synthèse de colorants et de produits pharmaceutiques.

On se propose d'étudier le caractère acide d'une solution aqueuse S de chlorure d'hydroxylammonium de concentration $c = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, préparée au laboratoire.

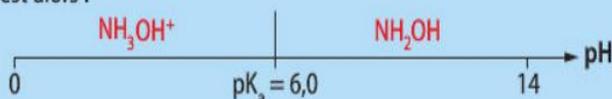
1. Écrire l'équation de dissolution du chlorure d'hydroxylammonium dans l'eau.
L'ion hydroxylammonium NH_3OH^+ appartient au couple ion hydroxylammonium/hydroxylamine ($NH_3OH^+(aq)/NH_2OH(aq)$), de pK_a égal à 6,0.
2. a. Donner la définition d'un acide au sens de Brønsted.
b. Écrire l'équation de la réaction entre l'ion hydroxylammonium et l'eau.
c. Donner le diagramme de prédominance du couple acide-base.
3. a. Le pH de la solution aqueuse S est 3,8. En déduire la concentration en ions oxonium $[H_3O^+]$ dans cette solution.
b. Établir le tableau d'avancement de la réaction pour un volume $V = 0,100 \text{ L}$, en considérant l'état final réel.
c. Exprimer la constante d'acidité K_a du couple acide-base étudié.
d. Calculer cette constante d'acidité.
- d. Calculer cette constante d'acidité.
e. En déduire la valeur du pK_a , puis la comparer à celle donnée dans l'énoncé.
4. Les ions NH_4^+ font partie du couple $NH_4^+(aq)/NH_3(aq)$, dont le pK_a vaut 9,2.
a. Une solution de chlorure d'ammonium ($NH_4^+(aq) + Cl^-(aq)$), de concentration $c = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a un pH de 5,4. Quelle espèce du couple $NH_4^+(aq)/NH_3(aq)$ prédomine dans cette solution ?
b. De NH_3OH^+ ou NH_4^+ , quel est l'acide qui réagit le plus avec l'eau pour une même concentration ?

➤ Coups de pouce

1. **a.** Il s'agit ici de l'équation de dissolution d'un solide ionique, qui va fournir en particulier un ion chlorure.
2. **b.** Il s'agit maintenant de la réaction d'une espèce acide avec l'eau.
3. **d.** Les différentes concentrations finales sont calculées à partir de la quantité de matière d'ions oxonium trouvée à l'aide du pH.
- e.** $\text{p}K_a = -\log K_a$.

EXEMPLE DE RÉOLUTION

1. $\text{NH}_3\text{OHCl} (s) \rightarrow \text{NH}_3\text{OH}^+ (aq) + \text{Cl}^- (aq)$.
2. **a.** Un acide au sens de Brønsted est une espèce chimique capable de céder un proton en solution.
- b.** $\text{NH}_3\text{OH}^+ (aq) + \text{H}_2\text{O} (l) \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{OH} (aq) + \text{H}_3\text{O}^+ (aq)$.
- c.** Le $\text{p}K_a$ de ce couple vaut 6,0. Le diagramme de prédominance est alors :



3. **a.** $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b. Le tableau d'avancement est :

État	x	$\text{NH}_3\text{OH}^+ (aq) + \text{H}_2\text{O} (aq) \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{OH} (aq) + \text{H}_3\text{O}^+ (aq)$			
initial	0	$c \cdot V$	solvant	0	0
en cours	x	$c \cdot V - x$	solvant	x	x
final réel	x_f	$c \cdot V - x_f$	solvant	x_f	x_f

- c.** La constante d'acidité s'écrit : $K_a = \frac{[\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_3\text{OH}^+]_{\text{éq}}}$

d. Il faut déterminer les quantités de matière, puis les concentrations des trois espèces figurant dans l'expression de K_a .

D'après le tableau d'avancement :

$$n(\text{NH}_2\text{OH}) = n(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot V = 10^{-\text{pH}} \cdot V.$$

$$\text{Ainsi : } [\text{NH}_2\text{OH}]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,8} = 1,6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

De même :

$$n(\text{NH}_3\text{OH}^+) = c \cdot V - n(\text{H}_3\text{O}^+) = c \cdot V - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot V = (c - 10^{-\text{pH}}) \cdot V.$$

$$[\text{NH}_3\text{OH}^+]_{\text{éq}} = c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c - 10^{-\text{pH}} = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{D'où : } K_a = \frac{1,6 \times 10^{-4} \times 1,6 \times 10^{-4}}{3,0 \times 10^{-2}}$$

soit $K_a = 8,4 \times 10^{-7}$

- e.** Le $\text{p}K_a$ du couple vaut $\text{p}K_a = -\log K_a = 6,1$

La valeur trouvée correspond à la valeur du $\text{p}K_a$ du couple fournie par l'énoncé.

4. **a.** Le pH de la solution est inférieur au $\text{p}K_a$ du couple considéré. C'est donc la forme acide NH_3OH^+ qui prédomine.

b. Les deux solutions étudiées ont la même concentration en soluté apporté, mais le pH de la solution de chlorure d'hydroxylammonium est plus faible. L'acide NH_3OH^+ a donc formé plus d'ions oxonium que l'acide NH_4^+ : il réagit le plus avec l'eau.