



Thème : Équilibres chimiques et évolution d'un système chimique ; Acidobasicité
Fiche 2 : Équilibres acidobasiques

► **Exercice n°1**

On donne six équations :

- (1) $\text{HCl}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$
- (2) $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{l})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = 2 \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$
- (3) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{l})} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$
- (4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{HO}_{(\text{aq})}^- + \text{Na}_{(\text{aq})}^+$
- (5) $\text{NaOH}_{(\text{s})} = \text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$
- (6) $\text{NH}_{3(\text{g})} = \text{NH}_{3(\text{aq})}$

Ces équations traduisent la dissolution de différentes espèces chimiques dans l'eau. Les équations (1), (2), (4) sont en fait plus complexes ; elles combinent une dissolution et une transformation avec l'eau, car il arrive que ces deux phénomènes soit indissociables. Les équations (3), (5) et (6) sont de simples dissolutions car l'eau ne figure pas dans l'équation et l'état physique final de l'espèce est (aq).

1) Ecrire les équations (3') et (6') de réaction avec l'eau qui suivent (3) et (6). Indiquer les couples acide base qui interviennent dans chaque cas.

2) Recopier et compléter le tableau ci-dessous en détaillant vos calculs.

La solution obtenue par l'équation (x) est notée S_x . La température est de 298 K. c_0 est la concentration en soluté apporté.

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
$C_0/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$1,0\cdot 10^{-2}$	$1,5\cdot 10^{-3}$	$2,0\cdot 10^{-3}$	$1,0\cdot 10^{-2}$	$2,0\cdot 10^{-3}$	
$[\text{H}_3\text{O}^+]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$					$5,0\cdot 10^{-12}$	
$[\text{HO}^-]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$						$1,0\cdot 10^{-3}$
pH	2,0		3,2	12,0		
τ		100 %				1,6 %

► **Exercice n°2**

1) Dessiner dans chaque situation ci-dessous un axe de pH, indiquer sur cet axe les domaines de prédominance du couple considéré et donner l'espèce prédominante au pH de la solution.

- a) Couple $\text{HClO}_{(\text{aq})} / \text{ClO}_{(\text{aq})}^-$, $\text{pK}_A = 7,30$, $\text{pH} = 11,00$
- b) Couple $\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})} / \text{HCO}_2^-_{(\text{aq})}$, $\text{pK}_A = 3,80$, $\text{pH} = 9,00$
- c) Couple $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} / \text{NH}_3_{(\text{aq})}$, $\text{pK}_A = 9,20$, $\text{pH} = 4,00$
- d) Couple $\text{HF}_{(\text{aq})} / \text{F}^-_{(\text{aq})}$, $\text{pK}_A = 3,17$, $\text{pH} = 2,00$

2) Retrouver ces résultats par le calcul.

► **Exercice n°3**

Au dessus d'un bêcher, on dispose côté à côté deux burettes contenant l'une, une solution d'acide, et l'autre, une solution de base. On réalise un mélange dans le bêcher.

1) L'une des burettes contient une solution d'acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}$) telle que $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_0 = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_1 = 3,4$. L'autre contient une solution d'ammoniac ($\text{NH}_3_{(\text{aq})}$) telle que $[\text{NH}_3]_0 = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_2 = 10,7$. Pour le couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-_{(\text{aq})}$, $\text{pK}_{\text{A}1} = 4,80$ et pour le couple $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}/\text{NH}_3_{(\text{aq})}$, $\text{pK}_{\text{A}2} = 9,20$. On verse 15 mL de la solution acide et 20 mL de la solution basique.

- Indiquer les solutés présents dans chaque burette.
 - Calculer dans chaque burette la concentration de chaque soluté présent.
- Les concentrations sont notées avec un indice 0.
- Calculer les concentrations en solutés apportés après le mélange pour tous les solutés, en supposant qu'il n'y a pas de transformation. Les concentrations sont notées avec un indice i comme initial.
 - Ecrire une équation de réaction acide base faisant intervenir les solutés des solutions mélangées.
 - Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.
 - Déterminer le quotient de réaction initial après le mélange.
 - Reprendre e) et f) en retournant l'équation.

2) Reprendre les questions a) à g) pour une solution d'acide borique avec $[\text{H}_3\text{BO}_3]_0 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_1 = 5,5$. Et pour l'autre, une solution de méthanoate de sodium avec $[\text{HCO}_3^-]_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{pH}_2 = 8,1$.

Pour le couple $\text{H}_3\text{BO}_3_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{BO}_3^-_{(\text{aq})}$, $\text{pK}_{\text{A}1} = 9,20$ et pour le couple $\text{HCO}_3\text{H}_{(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$, $\text{pK}_{\text{A}2} = 3,80$. On verse 20 mL de la solution acide et 10 mL de la solution basique.

► Exercice n°4

Détermination d'une constante d'acidité par conductimétrie

Annales zéro du ministère

L'usage de la calculatrice est autorisé.

On souhaite déterminer la constante d'acidité du couple acide éthanoïque/ion éthanoate à l'aide d'une mesure conductimétrique. On appelle constante de cellule k le rapport de la conductance G et de la conductivité σ de la solution.

On peut donc écrire la relation : $G = k \cdot \sigma$. Dans les conditions de l'expérience, la constante de cellule vaut $k = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

Dans un bécher, on verse un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'une solution S_0 d'acide éthanoïque, de concentration molaire en soluté apporté $c_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On immerge la cellule d'un conductimètre. Celui-ci mesure une conductance de valeur $G = 11,5 \mu\text{S}$. On note λ la conductivité molaire ionique de l'ion oxonium H_3O^+ et λ' la conductivité molaire ionique de l'ion éthanoate CH_3CO_2^- .

Données :

On rappelle l'expression de la conductivité σ en fonction des concentrations effectives des espèces ioniques X_i en solution : $\sigma = \sum_i \lambda_i \cdot [X_i]$

Conductivités molaires ioniques à 25°C (conditions de l'expérience) $\lambda = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\lambda' = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Dans cette solution, la faible concentration des ions hydroxyde rend négligeable leur participation à la conduction devant celle des autres ions.

- 1) La conductance de la solution est-elle changée si on modifie l'un des paramètres suivants en gardant les autres identiques :
- la concentration apportée c_0 ;
 - le volume V_0 de la solution ;
 - la température de la solution.

Pour chacun des paramètres, justifier la réponse.

- 2) Ecrire l'équation de la réaction modélisant la transformation entre l'acide éthanoïque et l'eau.

3) Donner l'expression du quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,éq}$ associé à l'équation précédente et en déduire une relation entre $Q_{r,éq}$, x_{final} , c_0 et V_0 .

4) Donner l'expression de G , conductance de la solution et en déduire une relation entre G et l'avancement final x_{final} . Calculer la valeur de x_{final} en mol.

5) Calculer le taux d'avancement final.

La transformation peut-elle être considérée comme totale ?

6) Constante d'acidité.

a) Calculer $Q_{r,éq}$.

b) En déduire la constante d'acidité K_A et le pK_A du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

c) La valeur de $Q_{r,éq}$ est-elle modifiée si on utilise une solution plus diluée ? Justifier.