

Exercices du chapitre Chimie 7 : Constante d'acidité d'un couple acide / base

Sauf indication contraire, la température des solutions est de 25 °C. À cette température,  $pK_e = 14,0$ .

Applications directes

Définir et utiliser le produit ionique de l'eau (§ 1 du cours)

1. Relier pH et concentrations

Compléter le tableau suivant.

$[H_3O^+]$ (mol . L <sup>-1</sup> )	$[HO^-]$ (mol . L <sup>-1</sup> )	pH
		11,2
$6,1 \times 10^{-3}$		
	$3,0 \times 10^{-4}$	

2. Relier pH et  $[HO^-]$

- Les pH de quatre solutions A, B, C et D valent respectivement :  $pH_A = 3,0$  ;  $pH_B = 8,0$  ;  $pH_C = 3,4$  ;  $pH_D = 7,6$   
À 25 °C, attribuer à chaque solution sa concentration en ions hydroxyde, exprimée en mol . L<sup>-1</sup>, parmi les valeurs suivantes :  $2,5 \times 10^{-11}$  ;  $1,0 \times 10^{-11}$  ;  $1,0 \times 10^{-6}$  ;  $4,0 \times 10^{-7}$
- Les concentrations en ions hydroxyde dans des solutions E, F, G, exprimées en mol . L<sup>-1</sup>, valent respectivement :  $1,0 \times 10^{-2}$  ;  $5,0 \times 10^{-2}$  ;  $5,0 \times 10^{-3}$   
À 25 °C, attribuer, à chaque solution, son pH parmi les valeurs suivantes : 11,7 ; 12,0 ; 12,7.

3. Utiliser la variation de  $pK_e$  avec la température

- Quel est le pH de l'eau pure à 8 °C ?
  - À 60 °C, une solution de pH = 6,8 est-elle acide ou basique ?
- Données : à 8 °C ,  $pK_e = 14,6$  et à 60 °C,  $pK_e = 13,0$ .

Définir et utiliser la constante d'acidité d'un couple acide / base (§ 2 du cours)

4. Relier pH et constante d'acidité

- Une solution d'acide propanoïque de concentration molaire apportée  $C = 1,00 \times 10^{-2}$  mol . L<sup>-1</sup> a un pH = 3,45 à 25 °C.
- Rappeler la définition de la constante d'acidité  $K_A$  associée au couple acide propanoïque / ion propanoate,  $C_2H_5CO_2H$  /  $C_2H_5CO_2^-$ .
  - Déterminer les concentrations molaires effectives des ions oxonium, des ions propanoate et de l'acide propanoïque dans cette solution.
  - En déduire les valeurs, à 25 °C, de la constante d'acidité  $K_A$  et du  $pK_A$  du couple étudié.

5. Utiliser le taux d'avancement final

- On considère une solution aqueuse d'acide lactique,  $CH_3CHOHCO_2H$ , de concentration molaire apportée  $C = 5,0 \times 10^{-3}$  mol . L<sup>-1</sup>. Le taux d'avancement final de la réaction de cet acide avec l'eau vaut :  $\tau = 0,147$ .
- Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors de la mise en solution dans l'eau.
  - Calculer les concentrations molaires dans la solution de l'ion oxonium, de l'ion lactate, de l'acide lactique.
  - En déduire les valeurs de la constante d'acidité et du  $pK_A$  du couple acide lactique / ion lactate.

6. Déterminer une constante d'équilibre (voir les difficultés du chapitre)

- Écrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac  $NH_3$  (aq) et une solution d'acide chlorhydrique  $H_3O^+$  (aq) +  $Cl^-$  (aq).
  - Déterminer la valeur, à 25 °C, de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction précédente.
- Données à 25 °C :  $pK_A(H_3O^+ / H_2O) = pK_{A_1} = 0$  ;  $pK_A(NH_4^+ / NH_3) = pK_{A_2} = 9,2$ .

Comparer le comportement de solutions d'acides et de bases (§ 3 du cours)

7. Classer des acides

- On considère les acides suivants de formules :  $HCl$  ;  $NH_4^+$  ;  $CH_3CO_2H$  ;  $HSO_3^-$  ;  $C_6H_5OH$
- Chercher à la page 2 des rabats leur nom et celui de leur base conjuguée.
  - Rechercher les  $pK_A$ , à 25 °C, des couples auxquels ils appartiennent.
  - Pour une même concentration apportée C, classer par ordre croissant le taux d'avancement final de leur réaction avec l'eau.
  - Décrire un protocole opératoire permettant de vérifier expérimentalement ce classement.

8. Attribuer un pH à des solutions d'acides

- On considère trois solutions aqueuses (1), (2) et (3), de même concentration apportée, d'acide benzoïque  $C_6H_5CO_2H$  (aq), d'acide nitreux  $HNO_2$  (aq) et de chlorure d'ammonium  $NH_4^+$  (aq) +  $Cl^-$  (aq).
- Écrire les équations des réactions des acides avec l'eau.
  - Attribuer à chaque solution, à 25 °C, son pH parmi les valeurs suivantes :  $pH_A = 5,8$  ;  $pH_B = 2,9$  ;  $pH_C = 3,3$ .

Données à 25 °C :  
 $pK_A(C_6H_5CO_2H / C_6H_5CO_2^-) = pK_{A_1} = 4,2$  ;  
 $pK_A(HNO_2 / NO_2^-) = pK_{A_2} = 3,3$  ;  
 $pK_A(NH_4^+ / NH_3) = pK_{A_3} = 9,2$ .

9. Comparer le comportement d'acides en solution

- (voir exploiter un énoncé)
- On considère trois solutions aqueuses (1), (2), (3), de même concentration apportée C, obtenues en dissolvant respectivement de l'acide chlorhydrique, de l'acide borique,  $H_3BO_3$ , et de l'acide méthanoïque. Les mesures des pH des solutions donnent :
- $pH_1 = 2,3$  ;  $pH_2 = 5,7$  ;  $pH_3 = 3,1$
- Écrire les équations des réactions avec l'eau des espèces chimiques considérées.
  - Classer ces acides par force croissante.
  - Parmi les valeurs suivantes, attribuer, à chaque réaction son taux d'avancement final puis le  $pK_A$  du couple acide / base mis en jeu.
- $\tau$  :  $4,0 \times 10^{-4}$  ; 0,16 ; 1,0  
 $pK_A$  : - 6,3 ; 3,75 ; 9,2

10. Comparer le comportement de bases en solution

- (voir exploiter un énoncé)
- On considère trois solutions aqueuses (1), (2), (3), de même concentration apportée  $C = 3,0 \times 10^{-3}$  mol . L<sup>-1</sup>, de méthylamine,  $CH_3NH_2$  (aq), d'ammoniac  $NH_3$  (aq) et de méthanoate de sodium,  $HCO_2^-(aq) + Na^+(aq)$ .
- Écrire les équations des réactions des bases avec l'eau.
  - Classer ces bases par force croissante.
  - Attribuer à chaque réaction son taux d'avancement final puis à chaque solution son pH.
- $\tau$  :  $1,6 \times 10^{-4}$  ;  $6,7 \times 10^{-2}$  ; 0,33  
pH : 10,3 ; 7,7 ; 11,0

Données à 25 °C :  
 $pK_A(CH_3NH_3^+ / CH_3NH_2) = pK_{A_1} = 10,7$   
 $pK_A(NH_4^+ / NH_3) = pK_{A_2} = 9,2$   
 $pK_A(HCO_2H / HCO_2^-) = pK_{A_3} = 3,8$

Déterminer l'espèce prédominante (§ 4 du cours)

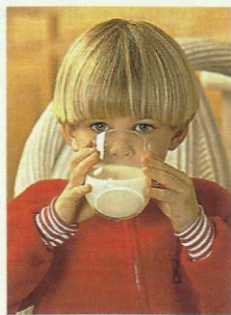
11. Rechercher l'espèce prédominante

Le lait contient, entre autres, de l'acide lactique  $CH_3-CHOH-CO_2H$  noté HA et des ions lactate  $CH_3-CHOH-CO_2^-$  notés A<sup>-</sup>. Un lait a un pH de 6,5.



- Tracer le diagramme de prédominance relatif au couple acide lactique / ion lactate.
- Déterminer parmi ces deux espèces, l'espèce prédominante dans ce lait.
- Calculer le quotient des concentrations en acide lactique et ion lactate. Le résultat obtenu est-il en accord avec la réponse à la question 2 ?

Donnée à 25 °C : constante d'acidité du couple considéré  $K_A = 1,3 \times 10^{-4}$ .



## 12. Utiliser les domaines de prédominance

Une solution aqueuse contient, *entre autres*, les espèces chimiques suivantes : ion ammonium, acide acétique, ion fluorure et acide nitreux.

- Rechercher la formule de ces quatre espèces page 2 des rabats.
- Donner le nom et la formule des autres espèces que cette solution contient nécessairement. Former les couples acide / base correspondants et rechercher sur la page 2 de rabat les valeurs de leur  $pK_A$ .
- Placer sur un axe gradué en pH, les valeurs des  $pK_A$ , puis les domaines de prédominance des espèces acides et basiques correspondantes.
- Existe-t-il un domaine de pH pour lequel les quatre espèces citées initialement sont les espèces prédominantes de leur couple ? Si oui, quelles en sont les bornes ?
- Le pH de la solution est égal à 4,2. Donner, pour chaque couple, l'espèce prédominante.

## 13. Déterminer la teinte d'un indicateur coloré

On considère les indicateurs colorés acido-basiques suivants : l'hélianthine, le vert de bromocrésol, le bleu de bromothymol.

- Sur un axe gradué en pH, placer les zones de virage de ces indicateurs colorés en utilisant les renseignements figurant sur la page 3 des rabats.
- Quelle teinte prend chacun de ces indicateurs dans les solutions aqueuses A, B, C et D à 25 °C telles que :

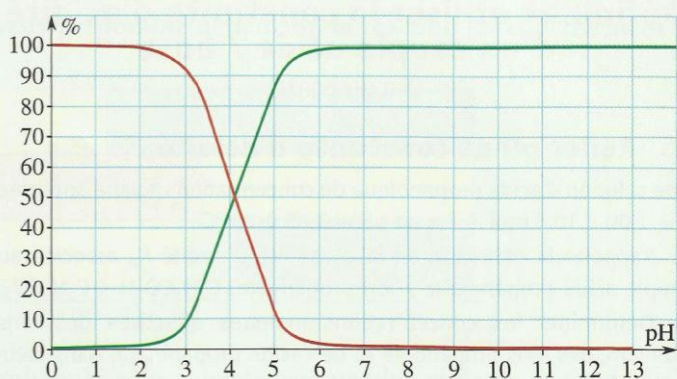
$$\begin{aligned} pH_A &= 5,7 ; pH_B = 3,6 ; \\ [H_3O^+]_C &= 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1} ; \\ [HO^-]_D &= 1,3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1} ? \end{aligned}$$

Présenter les résultats dans un tableau.

## 14. Utiliser un diagramme de distribution (voir les difficultés du chapitre)

On considère une solution aqueuse de bleu de bromophénol, indicateur coloré acido-basique de concentration molaire apportée  $C = 20 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ . La teinte de la forme acide HInd est jaune, celle de la forme basique Ind<sup>-</sup> est bleue violacée.

Une étude expérimentale a permis de tracer le diagramme de distribution des formes acide et basique en fonction du pH.



- Identifier le graphe correspondant à la forme acide, puis à la forme basique.
- Déterminer le  $pK_A$  du couple acide/base constituant cet indicateur coloré.
- Quelle est la teinte de l'indicateur coloré dans une solution dont le pH vaut 2, puis dans une solution dont le pH vaut 10 ?
- Déterminer les concentrations molaires en acide et base conjugués lorsque le pH est égal à 3,5.

## Utilisation des acquis

### 16. pH du sang\*

L'un des couples régulateurs du pH du sang est le couple ion dihydrogénophosphate  $H_2PO_4^-$  / ion hydrogénophosphate  $HPO_4^{2-}$ , de  $pK_A = 6,82$  à 37 °C. Le pH du sang reste très voisin de 7,4.

- Calculer le rapport  $[H_2PO_4^-] / [HPO_4^{2-}]$  dans le sang.
- Dans le sang considéré,  $[HPO_4^{2-}] = 0,275 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . En déduire  $[H_2PO_4^-]$ .
- Une réaction produit 0,035 mol d'acide lactique,  $C_3H_6O_3$ , par litre de sang. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide lactique et l'ion  $HPO_4^{2-}$ .
- En supposant cette réaction totale, déterminer les concentrations de  $H_2PO_4^-$  et  $HPO_4^{2-}$ , puis vérifier que le pH du sang devient égal à 7,2.

### 19. Réactions en solutions aqueuses\*

#### I. Produit ionique de l'eau

- Qu'appelle-t-on produit ionique de l'eau ?
- Déterminer sa valeur à partir des données.

#### II. Réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau

On introduit de l'acide éthanóïque pur dans de l'eau. On obtient une solution aqueuse  $S_1$  de volume  $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ , de concentration apportée en acide éthanóïque  $C_1 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . La mesure du pH de la solution  $S_1$  donne 3,2.

- Écrire l'équation de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau. On note (1) cette équation.
- Tracer le diagramme de prédominance du couple acide éthanóïque / ion éthanóate. En déduire l'espèce prédominante dans la solution  $S_1$ .
- Avancement de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau
  - Déterminer l'avancement final  $x_{if}$  de la réaction de l'acide éthanóïque avec l'eau (on pourra s'aider d'un tableau d'avancement).
  - Comparer  $x_{if}$  et l'avancement maximal  $x_{1max}$ .
  - En déduire le taux d'avancement final  $\tau_1$  de cette réaction.
  - Le résultat est-il cohérent avec celui de la question 2 ? Justifier.

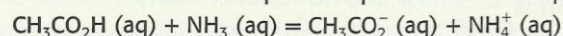
#### III. Réaction de l'ammoniac avec l'eau

Soit une solution préparée par dissolution dans l'eau d'ammoniac gazeux. On obtient une solution aqueuse  $S_2$  de volume  $V_2 = 10,0 \text{ mL}$ , de concentration apportée en ammoniac  $C_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . La mesure du pH de la solution  $S_2$  donne 10,6.

- Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac  $NH_3(aq)$  avec l'eau. On note (2) cette équation.
- Tracer le diagramme de prédominance du couple ion ammonium / ammoniac. En déduire l'espèce prédominante dans  $S_2$ .
- Déterminer le taux d'avancement final  $\tau_2$  de cette réaction (on pourra s'aider d'un tableau d'avancement). Le résultat est-il cohérent avec celui de la question 2 ? Justifier.

#### IV. Évolution d'un mélange d'acide éthanóïque et d'ammoniac dans l'eau

On réalise une solution  $S$  de volume  $V = 20 \text{ mL}$  en introduisant dans l'eau  $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$  d'acide éthanóïque et  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$  d'ammoniac. On modélise la transformation qui a lieu par la réaction d'équation :



- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction.
- Exprimer cette constante d'équilibre en fonction de l'avancement final  $x_{3f}$ .
- Montrer que  $x_{3f}$  est solution d'une équation du second degré. Résoudre cette équation et déterminer la valeur de  $x_{3f}$ .
- Comparer  $x_{3f}$  à la valeur de l'avancement maximal  $x_{3max}$ . La transformation du système peut-elle être considérée comme totale ?
- À l'aide du bilan de matière dans l'état final, citer, pour chacun des couples  $CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-$  et  $NH_4^+ / NH_3$  les espèces prédominantes dans la solution  $S$ .
- Expliquer pourquoi la valeur du pH de la solution  $S$  est égale à 4,7.

Données : les mesures sont effectuées à 25 °C :

$$\begin{aligned} pK_A(CH_3CO_2H / CH_3CO_2^-) &= pK_{A1} = 4,7 ; pK_A(H_3O^+ / H_2O) = pK_{A3} = 0 ; \\ pK_A(NH_4^+ / NH_3) &= pK_{A2} = 9,2 ; pK_A(H_2O / HO^-) = pK_{A4} = 14,0. \end{aligned}$$