

## 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.

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ (mol . L <sup>-1</sup> )	$[\text{HO}^-]$ (mol . L <sup>-1</sup> )	pH
		11,2
$6,1 \times 10^{-3}$		
	$3,0 \times 10^{-4}$	

#### 2. Relier pH et $[\text{HO}^-]$

1. Les pH de quatre solutions A, B, C et D valent respectivement :

$$\text{pH}_A = 3,0 ; \text{pH}_B = 8,0 ; \text{pH}_C = 3,4 ; \text{pH}_D = 7,6$$

À 25 °C, attribuer à chaque solution sa concentration en ions hydroxyde, exprimée en mol . L<sup>-1</sup>, parmi les valeurs suivantes :

$$2,5 \times 10^{-11} ; 1,0 \times 10^{-11} ; 1,0 \times 10^{-6} ; 4,0 \times 10^{-7}$$

2. 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

1. Quel est le pH de l'eau pure à 8 °C ?

2. 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.

1. Rappeler la définition de la constante d'acidité  $K_A$  associée au couple acide propanoïque / ion propanoate,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-$ .

2. Déterminer les concentrations molaires effectives des ions oxonium, des ions propanoate et de l'acide propanoïque dans cette solution.

3. 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,  $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$ , 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 :  $\tau = 0,147$ .

1. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors de la mise en solution dans l'eau.

2. Calculer les concentrations molaires dans la solution de l'ion oxonium, de l'ion lactate, de l'acide lactique.

3. 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)

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'ammoniac  $\text{NH}_3$  (aq) et une solution d'acide chlorhydrique  $\text{H}_3\text{O}^+$  (aq) +  $\text{Cl}^-$  (aq).

2. Déterminer la valeur, à 25 °C, de la constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction précédente.

Données à 25 °C :  $pK_A(\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = pK_{A_1} = 0$  ;  
 $pK_A(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = pK_{A_2} = 9,2$ .

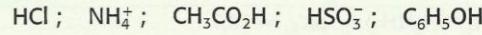
### Comparer le comportement de solutions d'acides et de bases



(§ 3 du cours)

#### 7. Classer des acides

On considère les acides suivants de formules :



1. Chercher à la page 2 des rabats leur nom et celui de leur base conjuguée.

2. Rechercher les  $pK_A$ , à 25 °C, des couples auxquels ils appartiennent.

3. Pour une même concentration apportée  $C$ , classer par ordre croissant le taux d'avancement final de leur réaction avec l'eau.

4. 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  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$  (aq), d'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  (aq) et de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4^+$  (aq) +  $\text{Cl}^-$  (aq).

1. Écrire les équations des réactions des acides avec l'eau.

2. Attribuer à chaque solution, à 25 °C, son pH parmi les valeurs suivantes :  $\text{pH}_A = 5,8$  ;  $\text{pH}_B = 2,9$  ;  $\text{pH}_C = 3,3$ .

Données à 25 °C :

$$pK_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) = pK_{A_1} = 4,2$$

$$pK_A(\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-) = pK_{A_2} = 3,3$$

$$pK_A(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = pK_{A_3} = 9,2$$

#### 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,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , et de l'acide méthanoïque. Les mesures des pH des solutions donnent :

$$\text{pH}_1 = 2,3 ; \text{pH}_2 = 5,7 ; \text{pH}_3 = 3,1$$

1. Écrire les équations des réactions avec l'eau des espèces chimiques considérées.

2. Classer ces acides par force croissante.

3. 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,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (aq), d'ammoniac  $\text{NH}_3$  (aq) et de méthanoate de sodium,  $\text{HCO}_3^-$  (aq) +  $\text{Na}^+$  (aq).

1. Écrire les équations des réactions des bases avec l'eau.

2. Classer ces bases par force croissante.

3. Attribuer à chaque réaction son taux d'avancement final puis à chaque solution son pH.

$$\tau : 1,6 \times 10^{-4} ; 6,7 \times 10^{-2} ; 0,33$$

$$\text{pH} : 10,3 ; 7,7 ; 11,0$$

Données à 25 °C :

$$pK_A(\text{CH}_3\text{NH}_2^+ / \text{CH}_3\text{NH}_2) = pK_{A_1} = 10,7$$

$$pK_A(\text{NH}_3^+ / \text{NH}_3) = pK_{A_2} = 9,2$$

$$pK_A(\text{HCO}_3^- / \text{HCO}_2^-) = pK_{A_3} = 3,8$$

#### Déterminer l'espèce prédominante

(§ 4 du cours)

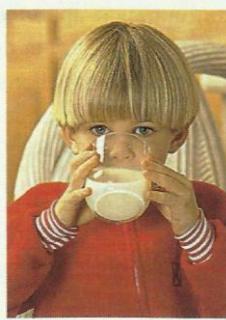
#### 11. Rechercher l'espèce prédominante

Le lait contient, entre autres, de l'acide lactique  $\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$  noté  $\text{HA}$  et des ions lactate  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  notés  $\text{A}^-$ . Un lait a un pH de 6,5.

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

1. Tracer le diagramme de prédominance relatif au couple acide lactique / ion lactate.
2. Déterminer parmi ces deux espèces, l'espèce prédominante dans ce lait.
3. 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.

1. Rechercher la formule de ces quatre espèces page 2 des rabats.
2. 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  $pK_A$ .
3. Placer sur un axe gradué en pH, les valeurs des  $pK_A$ , puis les domaines de prédominance des espèces acides et basiques correspondantes.
4. 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 ?
5. 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.

1. 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.
2. Quelle teinte prend chacun de ces indicateurs dans les solutions aqueuses A, B, C et D à 25 °C telles que :

$$\begin{aligned} \text{pH}_A &= 5,7 ; \text{pH}_B = 3,6 ; \\ [\text{H}_3\text{O}^+]_C &= 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ; \\ [\text{HO}^-]_D &= 1,3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} ? \end{aligned}$$

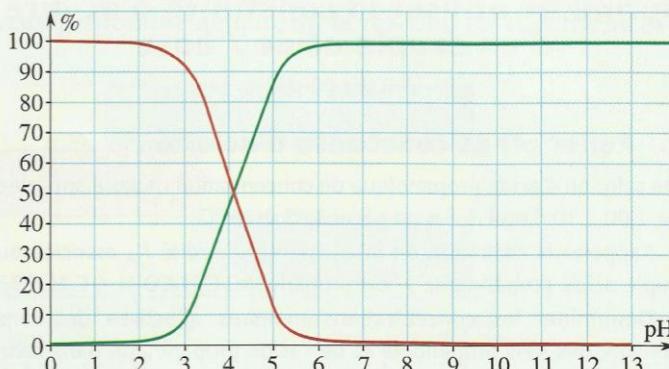
Présenter les résultats dans un tableau.

### 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  $C = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La teinte de la forme acide  $\text{HInd}$  est jaune, celle de la forme basique  $\text{Ind}^-$  est bleue violacée.

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



1. Identifier le graphe correspondant à la forme acide, puis à la forme basique.
2. Déterminer le  $pK_A$  du couple acide/base constituant cet indicateur coloré.
3. 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 ?
4. 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  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  / ion hydrogénophosphate  $\text{HPO}_4^{2-}$ , de  $pK_A = 6,82$  à 37 °C. Le pH du sang reste très voisin de 7,4.

1. Calculer le rapport  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{HPO}_4^{2-}]$  dans le sang.
2. Dans le sang considéré,  $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,275 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . En déduire  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ .
3. Une réaction produit 0,035 mol d'acide lactique,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ , par litre de sang. Écrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide lactique et l'ion  $\text{HPO}_4^{2-}$ .
4. En supposant cette réaction totale, déterminer les concentrations de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$ , puis vérifier que le pH du sang devient égal à 7,2.

### 19. Réactions en solutions aqueuses\*

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

1. Qu'appelle-t-on produit ionique de l'eau ?

2. Déterminer sa valeur à partir des données.

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

On introduit de l'acide éthanoïque 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 éthanoïque  $C_1 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La mesure du pH de la solution  $S_1$  donne 3,2.

1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau. On note (1) cette équation.
2. Tracer le diagramme de prédominance du couple acide éthanoïque / ion éthanoate. En déduire l'espèce prédominante dans la solution  $S_1$ .

#### 3. Avancement de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau

- a. Déterminer l'avancement final  $x_{1f}$  de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau (on pourra s'aider d'un tableau d'avancement).
- b. Comparer  $x_{1f}$  et l'avancement maximal  $x_{1\max}$
- c. En déduire le taux d'avancement final  $\tau_1$  de cette réaction.
- d. 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  $C_2 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La mesure du pH de la solution  $S_2$  donne 10,6.

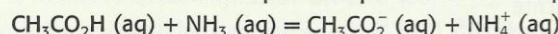
1. Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac  $\text{NH}_3 \text{ (aq)}$  avec l'eau. On note (2) cette équation.

2. Tracer le diagramme de prédominance du couple ion ammonium / ammoniac. En déduire l'espèce prédominante dans  $S_2$ .

3. 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 éthanoïque 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 éthanoïque et  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$  d'ammoniac. On modélise la transformation qui a lieu par la réaction d'équation :



1. Déterminer la valeur de la constante d'équilibre associée à l'équation de cette réaction.

2. Exprimer cette constante d'équilibre en fonction de l'avancement final  $x_{3f}$ .

3. Montrer que  $x_{3f}$  est solution d'une équation du second degré. Résoudre cette équation et déterminer la valeur de  $x_{3f}$ . SOS

4. Comparer  $x_{3f}$  à la valeur de l'avancement maximal  $x_{3\max}$ . La transformation du système peut-elle être considérée comme totale ?

5. À l'aide du bilan de matière dans l'état final, citer, pour chacun des couples  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$  et  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  les espèces prédominantes dans la solution  $S$ .

6. Expliquer pourquoi la valeur du pH de la solution  $S$  est égale à 4,7.

**Données :** les mesures sont effectuées à 25 °C :

$$\begin{aligned} pK_A (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-) &= pK_{A_1} = 4,7 ; pK_A (\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}) = pK_{A_3} = 0 ; \\ pK_A (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) &= pK_{A_2} = 9,2 ; \quad pK_A (\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-) = pK_{A_4} = 14,0. \end{aligned}$$