

## Transformations chimiques : prévision de l'état final d'un système – Chapitre 2 : Étude des systèmes siège de réactions acido-basiques



### Exercices d'application

#### 1

#### Réactions acido-basiques

- Dans une solution aqueuse de chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), on introduit de l'éthanoate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) solide. Écrire l'équation de la réaction acido-basique ayant lieu une fois le solide dissout.
- L'ion hydrogencarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) est une espèce ampholyte. Donner les deux couples acido-basiques auquel il appartient et écrire la réaction acido-basique pouvant avoir lieu entre l'ion hydrogencarbonate en tant que base et l'ion hydrogencarbonate en tant qu'acide

**Remarque :** cette réaction est responsable de la précipitation de la calcite ayant lieu dans des conditions géologiques particulières (fontaines pétifiantes, stromatolithes, etc.).

#### 2

#### Constante d'acidité et de basicité

Soit le couple acido-basique ion ammonium/ammoniac ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ).

- Donner l'équation de réaction dont la constante standard de réaction est la constante d'acidité  $K_a$ . Quelle relation vérifie-t-on à l'équilibre ?  $\text{p}K_a = 9,2$ , en déduire la valeur de  $K_a$ .
- La réaction d'une base faible sur l'eau permet de définir une constante dite de basicité, noté  $K_b$ . Donner l'équation de réaction en question et exprimer la constante  $K_b$  en fonction des différentes concentrations à l'équilibre. Déterminer l'expression qui relie le  $\text{p}K_a$  et le  $\text{p}K_b$  d'un même couple. En reprenant la valeur du  $\text{p}K_a$  donnée précédemment, déterminer la valeur du  $\text{p}K_b$ .

#### 3

#### Diagramme de prédominance

Soit le couple acido-basique acide éthanoïque/ion éthanoate de  $\text{p}K_a = 4,8$ .

- Tracer le diagramme de prédominance simple de ce couple.
- Tracer le diagramme de prédominance à 10 % de ce couple.
- Tracer le diagramme de prédominance pour lequel on néglige une espèce face à une autre si leurs concentrations diffèrent d'un facteur 100 et non plus 10.

#### 4

#### Polyacide

Soit l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), un triacide dont les constantes d'acidités successives sont les suivantes :

$$K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3} ; K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8} ; K_{a3} = 4,8 \cdot 10^{-13}$$

- Donner les couples acido-basiques successifs correspondant aux trois acidités.
- Calculer les  $\text{p}K_a$  successifs correspondant aux trois constantes d'acidité.
- Sachant qu'en perdant un proton une espèce polyacide devient un acide moins fort (règle à retenir), attribuer les  $\text{p}K_a$  aux différents couples et construire une échelle de  $\text{p}K_a$  permettant de classer les différentes espèces acido-basiques entre elles.
- Tracer le diagramme de prédominance à 10 % des espèces acido-basiques de ces couples.

## 5 Diagramme de prédominance pour un polyacide

L'acide diphosphorique  $H_4P_2O_7$  est un tétraacide dont les valeurs des constantes d'acidité relatives à l'eau à 298 K sont :  $pK_{a1} = 1,5$  ;  $pK_{a2} = 1,8$  ;  $pK_{a3} = 6,0$  ;  $pK_{a4} = 8,2$ . Le diagramme de courbes de répartition des espèces acido-basiques issues de l'acide diphosphorique a été simulé. Il est présenté figure 1.

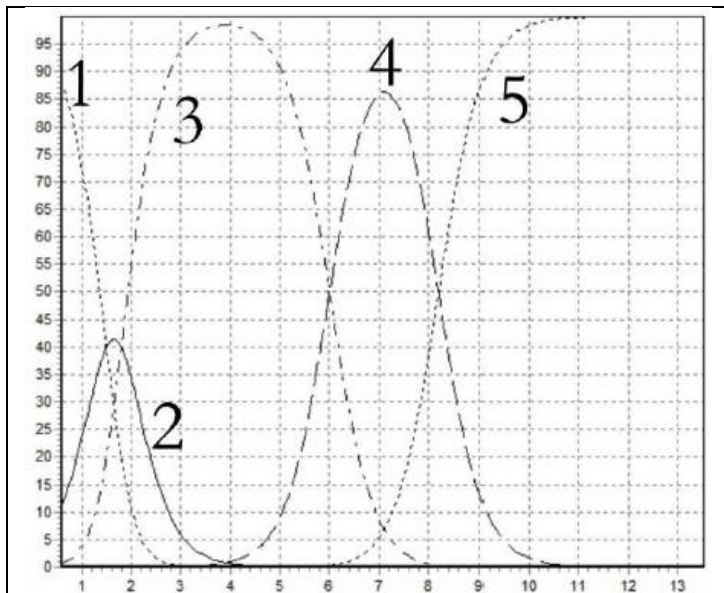
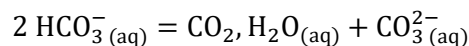
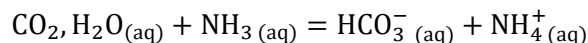
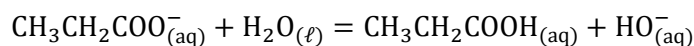
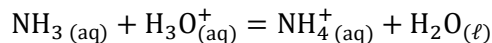
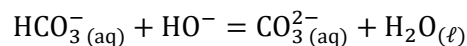
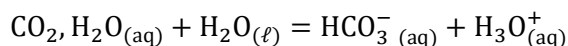


Figure 1 : Diagramme de répartition des espèces acido-basiques d'un tétraacide

- Attribuer à chaque courbe la concentration qu'elle représente.
- Certains  $pK_a$  peuvent être retrouvés à l'aide de ce diagramme, expliquer comment les retrouver.
- Existe-t-il un pH pour lequel le milieu contient majoritairement et presque quantitativement ( $> 90\%$ ) l'ion dihydrogéné-diphosphate  $H_2P_2O_7^{2-}$  ?
- Existe-t-il un pH pour lequel le milieu contient majoritairement l'ion hydrogéné-diphosphate  $HP_2O_6^{3-}$  ? Existe-t-il un pH pour lequel le milieu contient presque quantitativement ( $> 90\%$ ) l'ion hydrogéné-diphosphate  $HP_2O_6^{3-}$  ?
- Tracer le diagramme de prédominance simple des espèces acido-basiques issues de l'acide diphosphorique. Et vérifier la cohérence avec le diagramme de distribution.
- Tracer le diagramme de prédominance pour lequel on néglige une espèce face à une autre si leurs concentrations diffèrent d'un facteur 10. Que peut-on dire du cas du triacide ?

## 6 Constante d'équilibre de réactions acido-basiques

Calculer numériquement les constantes d'équilibre des réactions suivantes.



Données à 298 K :

$$pK_a(CH_3CH_2COOH/CH_3CH_2COO^-) = 4,8$$

$$pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$$

$$pK_a(CO_2, H_2O/HCO_3^-) = 6,4$$

$$pK_a(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$$

$$pK_e = 14$$



## Exercices d'entraînement

### 7 Simulation du diagramme de distribution d'un diacide

On souhaite simuler le diagramme de distribution des couples du dioxyde de carbone dissout. On rappelle les  $pK_a$  :

$$\begin{cases} pK_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = pK_{a1} = 6,4 \\ pK_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = pK_{a2} = 10,3 \end{cases}$$

A l'aide des relations d'Henderson pour chaque couple montrer que les pourcentages molaires des différentes espèces s'expriment en fonction du pH par les relations suivantes :

$$p_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - pK_{a1}} + 10^{2\text{pH} - pK_{a1} - pK_{a2}}}$$

$$p_{\text{HCO}_3^-} = \frac{1}{1 + 10^{pK_{a1} - \text{pH}} + 10^{\text{pH} - pK_{a2}}}$$

$$p_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 - p_{\text{H}_2\text{CO}_3} - p_{\text{HCO}_3^-}$$

Aide : on commencera par déterminer  $p_{\text{HCO}_3^-}$

### 8 Calculs de pH usuels

Calculer le pH à l'équilibre des solutions suivantes, pour lesquelles on indique les concentrations introduites en espèces chimiques. Déterminer dans le cas des espèces faibles le taux d'avancement de la réaction prépondérante.

- Solution de chlorure d'hydrogène à  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Solution de soude à  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Solution d'acide acétique à  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Solution d'acide acétique à  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Solution d'acide méthanoïque à  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Solution d'ammoniac à  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- Solution d'ammoniac à  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Données à 298 K :  $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$  ;  $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$  ;  $pK_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$

### 9 Système final d'un mélange

On mélange 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration  $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 10 mL d'une solution de sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) de concentration  $0,80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et 20 mL d'une solution d'acide éthanoïque ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) de concentration  $0,80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Déterminer le pH de cette solution à l'équilibre.

On mélange 30 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration  $0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 10 mL d'une solution de sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) de concentration  $0,80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Déterminer le pH de la solution obtenue.

Données :  $pK_a(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$ ,  $pK_a(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$ ,  $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

### 10 Tampon biologique

On considère le tampon carbonate du sang ( $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ ). Le  $pK_a$  du couple vaut 6,1 à 37 °C, et les concentrations des deux espèces du couples sont régulées et fixées à des valeurs constantes grâce à la respiration (fixant la concentration en  $\text{CO}_2$  dissout) et la filtration rénale (fixant la concentration en ion hydrogénocarbonate) :  $[\text{H}_2\text{CO}_3]_{\text{eq}} = 1,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = 24 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Déterminer la valeur du pH sanguin fixé par ce couple tampon.
- En supposant le système fermé (et donc non régulé) calculer le pH obtenu par addition de  $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
- Justifier que ce système tampon ne l'est que grâce à la régulation externe.

### 11 Ligand

La 1,10-phénanthroline (figure 2), souvent notée *o-phen* est un ligand (molécule capable de se fixer sur des cations métalliques) basique, dont le  $pK_a$  vaut 4,8. On prépare une solution de l'acide *o-phenH*<sup>+</sup> à la concentration  $c_0$ . Le pH mesuré est de 3,4.

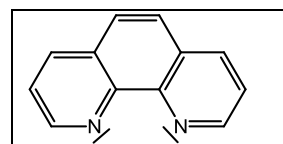


Figure 2 : Structure de Lewis de la 1,10-phénanthroline

- Déterminer la concentration  $c_0$ .
- Déterminer le coefficient de dissociation de l'acide.

**12****Engrais azoté**

Un engrais ammonitrate contient 20 % en masse en nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . On prépare une solution contenant  $6,35 \text{ g.L}^{-1}$  d'ammonitrate. Calculer le pH de cette solution.

Données à 298 K :  $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$  ; masses molaires atomiques (en  $\text{g.mol}^{-1}$ )  $M(\text{H}) = 1,0$  ;  $M(\text{N}) = 14$  et  $M(\text{O}) = 16$

**13****Limite du modèle de la réaction prépondérante unique****1. Solution de base faible**

**1.1.** Dans le modèle de la réaction prépondérante unique, déterminer le pH à l'équilibre d'une solution d'ammoniac  $\text{NH}_3$  à la concentration introduite :  $c_{0,1} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $c_{0,2} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ .

**1.2.** Expérimentalement on trouve  $\text{pH}_1 = 10,1$  et  $\text{pH}_2 = 7,2$ . Que pensez-vous du modèle précédemment utilisé ?

**2. Solution d'un mélange acide-base faible conjugués**

On étudie une solution de 100 mL d'un mélange acide faible – base faible d'un même couple  $A^-/\text{AH}$ , de concentration introduite  $c_A^- = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $c_{\text{AH}} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**2.1.** On utilisant le modèle de la réaction prépondérante unique indifférente, déterminer le pH de la solution obtenue pour  $\text{p}K_{a, \text{couple } 1} = 5$  puis  $\text{p}K_{a, \text{couple } 2} = 1$ .

**2.2.** Expérimentalement on trouve  $\text{pH}_1 = 6,0$  et  $\text{pH}_2 = 2,3$ . Que pensez-vous du modèle précédemment utilisé ?

**14****Solution tampon ou pseudo-tampon ?****1. Solution de base faible**

On étudie une solution de 100 mL d'ammoniac de concentration  $c_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**1.1.** Calculer le pH de la solution

**1.2.** On ajoute à la totalité de cette solution, 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de même concentration. Calculer le pH de la solution obtenue.

**1.3.** On dilue d'un facteur 10 la solution ammoniac initiale, calculer le pH de la solution obtenue (on n'ajoute pas d'acide chlorhydrique).

**2. Solution de base forte**

On étudie une solution de 100 mL d'hydroxyde de sodium de concentration  $c_0 = 0,0010 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**2.1.** Calculer le pH de la solution

**2.2.** On ajoute à la totalité de cette solution, 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de même concentration. Calculer le pH de la solution obtenue.

**2.3.** On dilue d'un facteur 10 la solution d'hydroxyde de sodium initiale, calculer le pH de la solution obtenue (on n'ajoute pas d'acide chlorhydrique).

**3. Mélange acide/base faible conjugué**

On étudie une solution de 100 mL d'un mélange acide faible – base faible d'un même couple  $A^-/\text{AH}$ , de concentration introduite  $c_A^- = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $c_{\text{AH}} = 0,090 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le  $\text{p}K_a$  du couple vaut 11,0.

**3.1.** Calculer le pH de la solution

**3.2.** On ajoute à la totalité de cette solution, 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration  $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer le pH de la solution obtenue.

**3.3.** On dilue d'un facteur 10 la solution initiale. Calculer le pH de la solution obtenue (on n'ajoute pas d'acide chlorhydrique).

**4. Conclusion**

Comparer les trois solutions en tant que solution tampon.

**15****Tampon méthoxyacétique**

L'acide méthoxyacétique  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$ , symbolisé par *MetOH*, a une constante d'acidité telle que  $\text{p}K_a = 3,5$ .

On souhaite préparer une solution tampon à  $\text{pH} = 3,6$ , à l'aide d'une solution acide méthoxyacétique à la concentration  $c_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'une solution de soude à la concentration  $c_b = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**1.** Expliquer pourquoi mélanger ces deux solutions peut permettre d'obtenir une bonne solution tampon de  $\text{pH} = 3,6$ .

**2.** Quel volume de soude doit-on ajouter à un volume  $V_a = 1,0 \text{ L}$  de solution d'acide méthoxyacétique pour obtenir cette solution ?

**16****Pluie acide**

1. Calculer la valeur du pH d'une solution de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  de concentration  $c_1 = 7,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ainsi que la concentration en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  dissout à l'équilibre.

L'eau de pluie est naturellement acide : en effet, le dioxyde de carbone gazeux  $\text{CO}_2(\text{g})$  présent dans l'air se dissout dans l'eau en dioxyde de carbone dissout  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . On suppose que la solution de dioxyde de carbone dissous précédemment étudiée correspond à l'eau de pluie naturelle. La réaction des oxydes d'azote  $\text{NO}_2, \text{NO}$  avec l'ozone contenu dans l'atmosphère provoque la formation d'acide nitrique,  $\text{HNO}_3$ , qui est un acide fort.

2. En supposant que le nuage où se forme l'eau de pluie est « pollué » à une concentration de  $c_2 = 6,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en acide nitrique dissous, calculer la valeur du pH d'une telle eau de pluie polluée.
3. Expliquer alors pourquoi ces pluies sont appelées « pluies acides ». Citer une des conséquences.

Données à 298 K :

$$pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4, pK_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$

**17****Composé soufré**

La lignine est un polymère hydrophobe composant du bois. Afin d'élaborer la pâte à papier, on dégrade la lignine du bois grâce à du sulfure de sodium  $\text{Na}_2\text{S}$ .

1. Calculer le pH d'une solution à  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ).
2. Calculer le pH d'une solution à  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'hydrogénosulfure de sodium ( $\text{NaHS}$ ).

Données à 298 K :  $pK_{a1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$  ;  $pK_{a2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$

**18****Solution d'acide sulfurique : limite du modèle de la réaction prépondérante unique**

On considère une solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à la concentration  $c_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . L'acide sulfurique est un diacide : sa première acidité est forte, le  $pK_a$  associé à la deuxième vaut 1,9.

1. Donner les couples acide/base associés à l'acide sulfurique.
2. La première acidité étant forte, quelles espèces peut-on considérer à l'état initial ?
3. Représenter ce système initial sur une échelle de  $pK_a$ , déterminer la réaction prépondérante et en déduire la valeur du pH à l'équilibre. Que pensez-vous de la valeur obtenue ?
4. En considérant la réaction suivante, déterminer la valeur du pH à l'équilibre.
5. On considère très souvent l'acide sulfurique comme un diacide fort. Au regard de la réponse à la question 4 est-ce une approximation acceptable ?