

## 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

1. 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.
2. L'ion hydrogénocarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) 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 hydrogénocarbonate en tant que base et l'ion hydrogénocarbonate en temps qu'acide

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

**2**

#### Constante d'acidité et de basicité

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

1. 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 ?  $pK_a = 9,2$ , en déduire la valeur de  $K_a$ .
2. 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  $pK_a$  et le  $pK_b$  d'un même couple. En reprenant la valeur du  $pK_a$  donnée précédemment, déterminer la valeur du  $pK_b$ .

**3**

#### Diagramme de prédominance

Soit le couple acido-basique acide éthanoïque/ion éthanoate de  $pK_a = 4,8$ .

1. Tracer le diagramme de prédominance simple de ce couple.
2. Tracer le diagramme de prédominance d'un facteur 10 de ce couple.
3. 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 :

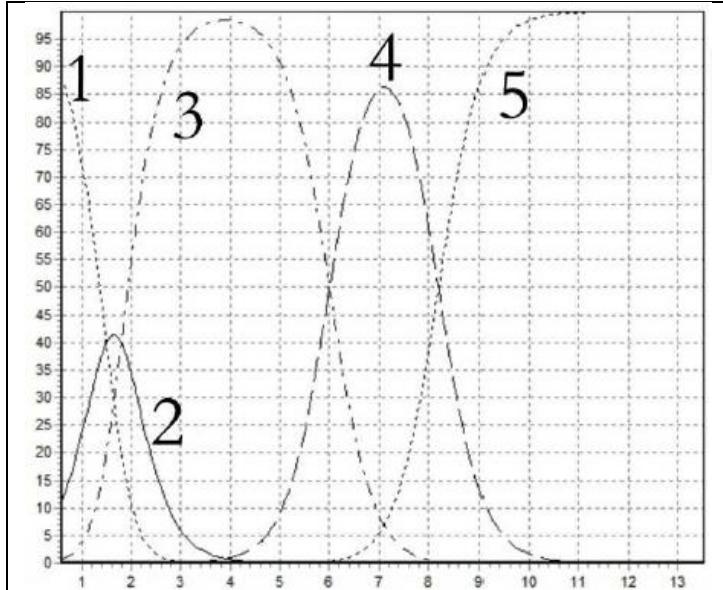
$$K_{a1} = 7,5 \cdot 10^{-3}; K_{a2} = 6,2 \cdot 10^{-8}; K_{a3} = 4,8 \cdot 10^{-13}$$

1. Donner les couples acido-basiques successifs correspondant aux trois acidités.
2. Calculer les  $pK_a$  successifs correspondant aux trois constantes d'acidité.
3. Sachant qu'en perdant un proton une espèce polyacide devient un acide moins fort (règle à retenir), attribuer les  $pK_a$  aux différents couples et construire une échelle de  $pK_a$  permettant de classer les différentes espèces acido-basiques entre elles.
4. Tracer le diagramme de prédominance d'un facteur 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.

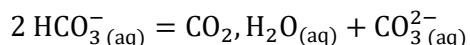
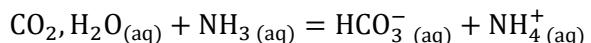
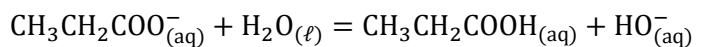
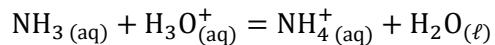
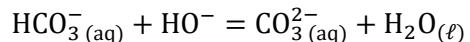
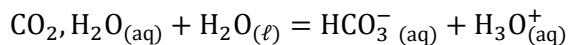


**Figure 1 : Diagramme de répartition des espèces acido-basiques d'un tétraacide**

- Attribuer à chaque courbe la concentration qu'elle représente.
- Certains  $pK_a$  peuvent être retrouvé à l'aide de ce diagramme, expliquer comme les retrouver.
- Existe-t-il un pH pour lequel le milieu contient majoritairement et presque quantitativement (> 90 %) l'ion dihydrogénodiphosphate  $H_2P_2O_7^{2-}$  ?
- Existe-t-il un pH pour lequel le milieu contient majoritairement l'ion hydrogénodiphosphate  $HP_2O_7^{3-}$  ? Existe-t-il un pH pour lequel le milieu contient presque quantitativement (> 90%) l'ion hydrogénodiphosphate  $HP_2O_7^{3-}$  ?
- 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  $pK_a$  :

$$\begin{cases} pK_a(H_2CO_3/HCO_3^-) = pK_{a_1} = 6,4 \\ pK_a(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = pK_{a_2} = 10,3 \end{cases}$$

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 :

$$p_{H_2CO_3} = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_{a_1}} + 10^{2pH - pK_{a_1} - pK_{a_2}}}$$

$$p_{HCO_3^-} = \frac{1}{1 + 10^{pK_{a_1} - pH} + 10^{pH - pK_{a_2}}}$$

$$p_{CO_3^{2-}} = 1 - p_{H_2CO_3} - p_{HCO_3^-}$$

Aide : on commencera par déterminer  $p_{HCO_3^-}$

8

### Calcul 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.

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

**Données à 298 K :**  $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$  ;  $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9,2$  ;  $pK_a(HCOOH/HCOO^-) = 3,8$

9

### Système final d'un mélange

On mélange 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration  $0,40 \text{ mol. L}^{-1}$ , 10 mL d'une solution de sulfure de sodium ( $Na_2S$ ) de concentration  $0,80 \text{ mol. L}^{-1}$  et 20 mL d'une solution d'acide éthanoïque ( $CH_3COOH$ ) de concentration  $0,80 \text{ mol. L}^{-1}$ .

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

On mélange 30 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration  $0,40 \text{ mol. L}^{-1}$ , 10 mL d'une solution de sulfure de sodium ( $Na_2S$ ) de concentration  $0,80 \text{ mol. L}^{-1}$ .

2. Déterminer le pH de la solution obtenue.

Données :  $pK_a(HS^-/S^{2-}) = 13,0$ ,  $pK_a(H_2S/HS^-) = 7,0$ ,  $pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$

10

### Tampon biologique

On considère le tampon carbonate du sang ( $H_2CO_3/HCO_3^-$ ). Le  $pK_a$  du couple vaut 6,1 à  $37^\circ\text{C}$ , et les concentrations des deux espèces du couple sont régulées et fixées à des valeurs constantes grâce à la respiration (fixant la concentration en  $CO_2$  dissout) et la filtration rénale (fixant la concentration en ion hydrogénocarbonate) :  $[H_2CO_3]_{\text{eq}} = 1,2 \text{ mmol. L}^{-1}$  et  $[HCO_3^-]_{\text{eq}} = 24 \text{ mmol. L}^{-1}$ .

1. Déterminer la valeur du pH sanguin fixé par ce couple tampon.
2. En supposant le système fermé (et donc non régulé) calculer le pH obtenu par addition de  $2 \text{ mmol. L}^{-1}$  d'ion  $H_3O^+$ .
3. 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.

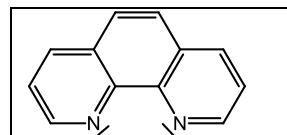


Figure 2 : Structure de Lewis de la 1,10-phénanthroline

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

**12****Engrais azoté**

Un engrais ammonium 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'ammonium. 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  $\text{A}^-/\text{AH}$ , 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 ammoniaque 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  $\text{A}^-/\text{AH}$ , 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  $c_b = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- Expliquer pourquoi mélanger ces deux solutions peut permettre d'obtenir une bonne solution tampon de  $\text{pH} = 3,6$ .
- 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  $c_1 = 7,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  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  $\text{CO}_{2(g)}$  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  $c_2 = 6,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  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 :

$$\text{p}K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4, \text{p}K_{\text{a}2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$

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

Données à 298 K :  $\text{p}K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0 ; \text{p}K_{\text{a}2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$

**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  $c_0 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'acide sulfurique est un diacide : sa première acidité est forte, le  $\text{p}K_{\text{a}}$  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  $\text{p}K_{\text{a}}$ , 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 ?