



# Corrigé des exercices du livre

## Chapitre 7 : Equilibre de la réaction acide-base

### Exercice 17 : Compléter un tableau

Acide du couple	Base du couple	$K_a$	$pK_a$
HCOOH	HCOO <sup>-</sup>	$1,6 \cdot 10^{-4}$	3,8
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	$2,5 \cdot 10^{-11}$	10,6
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>	$10^{-18}$	18
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	1	0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,9
HI	I <sup>-</sup>	$10^{10}$	-10

Plus le  $pK_a$  d'un couple acide-base est faible, plus l'acide est fort. Par conséquent, on peut classer les acides présentés dans l'ordre croissant suivant :



### Exercice 19 : Calculer une constante d'acidité

- L'équation de la réaction est :  $HNO_2(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$
- D'après l'équation de la réaction,  $[NO_2^-]_f = [H_3O^+]_f = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$
- $K_a = \frac{[NO_2^-]_f [H_3O^+]_f}{[HNO_2]_f} = \frac{3,1 \cdot 10^{-4} \times 3,1 \cdot 10^{-4}}{1,9 \cdot 10^{-4}} = 5,1 \cdot 10^{-4}$

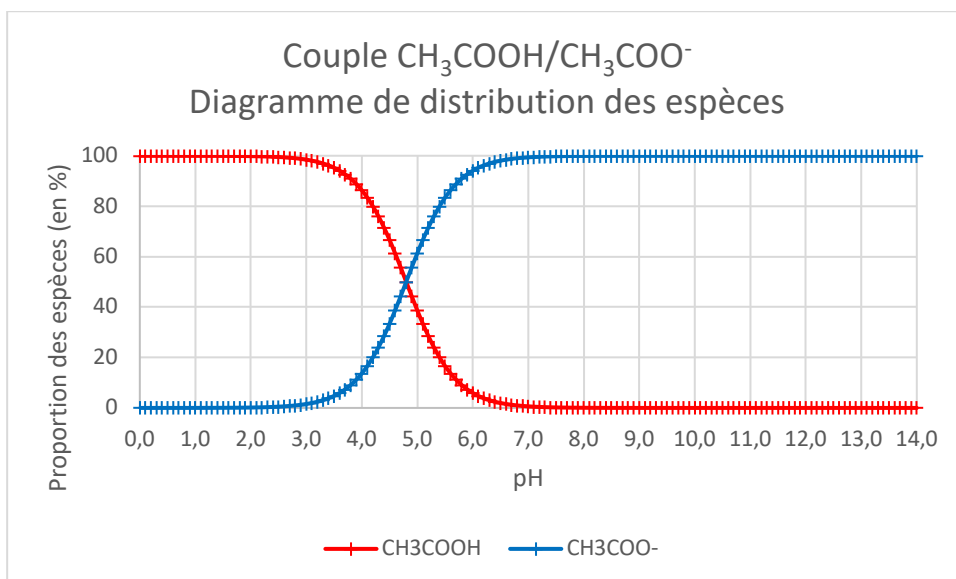
### Exercice 21 : Utiliser la loi de l'équilibre

$$pK_a(BH^+/B) = -\log(K_a) = -\log\left(\frac{[B]_f [H_3O^+]_f}{[BH^+]_f}\right) = -\log\left(\frac{10[BH^+]_f 10^{-pH_f}}{[BH^+]_f}\right)$$

$$\Rightarrow pK_a(BH^+/B) = -\log(10 \cdot 10^{-11,7}) = 10,7$$

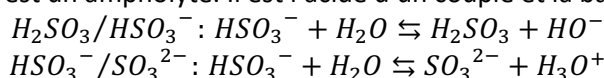
### Exercice 25 : Utiliser un langage de programmation

```
import numpy as np
from matplotlib import pyplot as plt
X=np.linspace(0,14,141) # Echantillonnage de l'axe en pH
# Calcul des proportions à l'équilibre
rA=[100/(1+10**(pH-4.8)) for pH in X] # en quantité d'acide (en %)
rB=[100/(1+10**(4.8-pH)) for pH in X] # en quantité de base (en %)
# Affichage du diagramme de distribution des espèces
plt.plot(X,rA,'r+',label='CH₃_3COOH') # pour l'acide
plt.plot(X,rB,'b+',label='CH₃_3COO⁻') # pour la base
# Mise en forme de la fenêtre graphique
plt.suptitle('Couple CH₃_3COOH / CH₃_3COO⁻') # Titre supérieur
plt.title('Diagramme de distribution des espèces') # Titre
plt.xlabel('pH') # Label axe des abscisses
plt.ylabel('Proportion des espèces (en %)') # Label axe des ordonnées
plt.axis([0,14,0,100]) # Minimum et maximum des axes
plt.grid(ls=':') # Affiche une grille
plt.legend(loc=7) # Affiche la légende
plt.show() # Affiche la figure
```

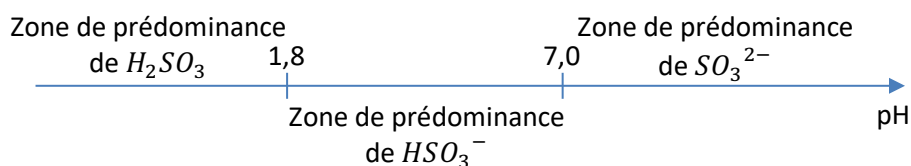


### Exercice 32 : Un vin blanc acide

1. L'ion hydrogénosulfite est un ampholyte. Il est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.



- 2.



- 3.

- a. L'acidité de ce vin blanc est dû à la réaction entre l'acide sulfureux et l'eau :
- $$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$$
- b. Le pH de ce vin est compris entre 1,8 et 7,0. Il se trouve donc dans la zone de prédominance de l'ion hydrogénosulfite.

### Exercice 36 : Basicité de la salive

- a. La solution est neutre  $\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_e^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log K_e^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \log K_e$   
 $\Rightarrow \text{pH}_{25^\circ\text{C}} = -\frac{1}{2} \log K_{e_{25^\circ\text{C}}} = -\frac{1}{2} \log 1,0 \cdot 10^{-14} = 7,0$
- b. Une solution est neutre si  $[\text{H}_3\text{O}^+] > K_e^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] < -\log K_e^{\frac{1}{2}} = -\frac{1}{2} \log K_e$   
 $\Rightarrow \text{pH}_{37^\circ\text{C}} < -\frac{1}{2} \log K_{e_{37^\circ\text{C}}} = -\frac{1}{2} \log 2,4 \cdot 10^{-14} = 6,8$

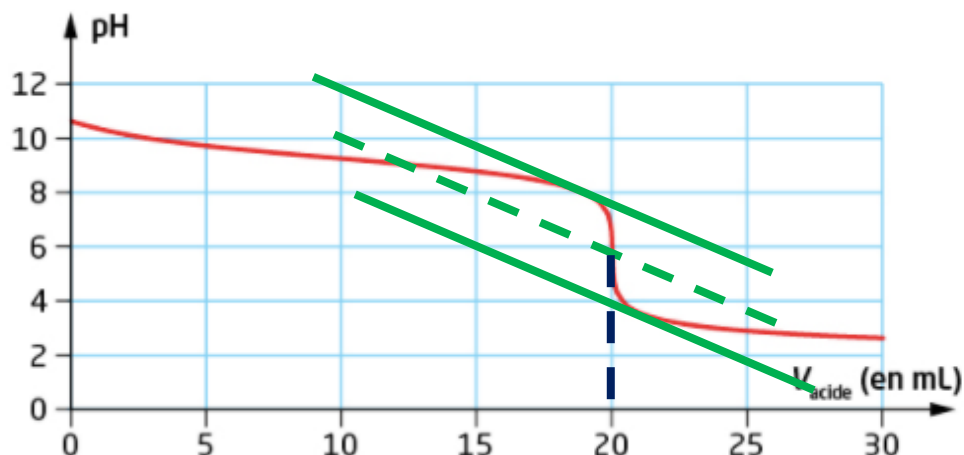
Les relations établies ici sont valables pour  $[\text{H}_3\text{O}^+] \leq 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \geq 0$   
 Le domaine de pH correspondant à une solution acide à 37 °C est donc  $[0; 6,8]$ .

- c. Un être humain en bonne santé a une température corporelle de 37 °C. Le pH de la salive est égal à 6,9 > 6,8. La salive est donc une solution légèrement basique.

### Exercice 38 : Le bon indicateur coloré



- a. Équation de la réaction support du titrage :  $NH_3(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow NH_4^+(aq) + H_2O(l)$   
 b. En utilisant la méthode des tangentes, on obtient un volume à l'équivalence  $V_{\text{éqv}} = 20 \text{ mL}$ .



- c. A l'équivalence du titrage, les réactifs sont limitants simultanément. D'après l'équation de la réaction de titrage, on peut donc écrire  $n_{NH_3_i} = n_{H_3O^+_{\text{éqv}}}$   

$$\Rightarrow cV = c_0V_{\text{éqv}} \Rightarrow c_0 = \frac{cV}{V_{\text{éqv}}} = \frac{10,0 \cdot 10^{-3} \times 25,0 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$
  
 d. L'indicateur coloré adapté à un titrage est celui dont la zone de virage contient la valeur du pH à l'équivalence.  
 Le pH à l'équivalence vaut 5,9. On peut donc choisir soit le rouge de chlorophénol, soit le rouge de bromophénol.  
 e. Dans les deux cas, l'équivalence correspondra au passage du rouge violacé au jaune.

### Exercice 40 : Retour sur l'ouverture du chapitre

- a.  $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,5} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$   
 b. Il y a un facteur 1000 entre les concentrations des solutions titrantes et la concentration en ions oxonium de l'eau du lac. Un ajout d'un petit volume de ces solutions permettra donc de faire varier le pH. Ces résultats sont donc adaptés à la description du chaulage d'un lac.  
 c.  $[H_3O^+]_i = 10^{-pH_i} = 10^{-5,5} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$   
 $\Rightarrow n_{H_3O^+_i} = [H_3O^+]_i V_{\text{lac}} = 3,2 \cdot 10^{-6} \times 5,0 \cdot 10^9 = 1,6 \cdot 10^4 \text{ mol}$   
 $[H_3O^+]_f = 10^{-pH_f} = 10^{-6,5} = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$   
 $\Rightarrow n_{H_3O^+_f} = [H_3O^+]_f V_{\text{lac}} = 3,2 \cdot 10^{-7} \times 5,0 \cdot 10^9 = 1,6 \cdot 10^3 \text{ mol}$   
 Le chaulage doit donc consommer  $\Delta n_{H_3O^+} = n_{H_3O^+_i} - n_{H_3O^+_f} = 1,4 \cdot 10^4 \text{ mol}$   
 Équation de la réaction entre les ions oxonium et les ions carbonate :  
 $CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow HCO_3^-(aq) + H_2O(l)$   
 D'après l'équation de cette réaction, pour parvenir à faire passer le pH de 5,5 à 6,5, il faut une quantité d'ions carbonate  $n_{CO_3^{2-}} = \Delta n_{H_3O^+} = 1,4 \cdot 10^4 \text{ mol} \Rightarrow n_{CaCO_3} = n_{CO_3^{2-}} = 1,4 \cdot 10^4 \text{ mol}$   
 $\Rightarrow m_{CaCO_3} = n_{CaCO_3} M(CaCO_3) = 1,4 \cdot 10^4 \times 100 = 1,4 \cdot 10^6 \text{ g} = 1,4 \text{ t}$   
 d. Équation de la réaction entre les ions oxonium et les ions carbonate :  
 $HO^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow 2H_2O(l)$   
 D'après l'équation de cette réaction, pour parvenir à faire passer le pH de 5,5 à 6,5, il faut une quantité d'ions carbonate  $n_{HO^-} = \Delta n_{H_3O^+} = 1,4 \cdot 10^4 \text{ mol} \Rightarrow n_{NaOH} = n_{HO^-} = 1,4 \cdot 10^4 \text{ mol}$   
 $\Rightarrow m_{NaOH} = n_{NaOH} M(NaOH) = 1,4 \cdot 10^4 \times 40 = 5,2 \cdot 10^5 \text{ g} = 0,52 \text{ t}$   
 e. D'après le doc. 2, la variation de pH lors d'un titrage par ajout d'une base faible est plus lente que lors d'un titrage par ajout d'une base forte. Par conséquent, il est plus facile de contrôler la variation de pH et d'ajuster l'apport de base.



Par ailleurs, la réaction entre les ions oxonium et les ions hydroxyde est une réaction exothermique, qui entraîne une élévation de température de l'eau du lac, ce qui est préjudiciable à l'écosystème du lac.

### Exercice 41 : Acide fort ou acide faible ?

a. Lorsqu'on dissout une solution d'un acide faible, son pH augmente jusqu'à tendre vers 7.

b.  $pH = pK_a + \log\left(\frac{[Base]}{[Acide]}\right)$

Donc : Dilution  $\Rightarrow pH \nearrow \Rightarrow \log\left(\frac{[Base]}{[Acide]}\right) \nearrow$

c.  $\log\left(\frac{[Base]}{[Acide]}\right) \nearrow \Rightarrow \frac{[Base]}{[Acide]} \nearrow \Rightarrow [Base] \nearrow \text{ et } [Acide] \searrow$ .

L'acide se dissocie donc davantage lorsqu'on le dilue : la loi de dilution d'Ostwald est validée.

d.



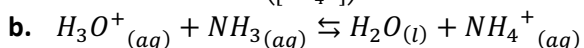
La forme basique d'un couple prédomine lorsque le pH de la solution est supérieur à  $pK_a+1$ . On considère alors que l'on peut négliger la présence de la forme acide.

Lorsqu'un couple acide-base a un  $pK_a$  inférieur à 6, la zone de prédominance de la forme basique débute à un pH inférieur à 7.

D'après la loi de dilution d'Ostwald, à dilution infinie, un acide faible a un pH qui tend vers 7. On se trouve alors dans la zone de prédominance de la forme basique du couple et on peut donc considérer que l'acide est entièrement dissocié, ce qui correspond à la définition d'un acide fort. CQFD.

### Exercice 42 : Propriétés d'une solution tampon

a.  $pH = pK_a + \log\left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\right)$ . Or  $[NH_3] = [NH_4^+] \Rightarrow pH = pK_a = -\log(6,3 \cdot 10^{-10}) = 9,2$



c.  $K = \frac{[NH_4^+]}{[H_3O^+][NH_3]} = \frac{1}{K_a}$

d.  $K = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{6,3 \cdot 10^{-10}} = 1,6 \cdot 10^9 \gg 10^2$  La réaction peut être considérée comme totale.

e.  $n < cV \Rightarrow$  L'ion oxonium est le réactif limitant. D'après l'équation de la réaction :

$$\left. \begin{aligned} n_{NH_3_f} &= n_{NH_3_i} - n = cV - n \\ n_{NH_4^+_f} &= n_{NH_4^+_i} + n = cV + n \end{aligned} \right\} \Rightarrow pH = pK_a + \log\left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\right) = pK_a + \log\left(\frac{\frac{n_{NH_3_f}}{V}}{\frac{n_{NH_4^+_f}}{V}}\right)$$

$$\Rightarrow pH_f = pK_a + \log\left(\frac{cV - n}{cV + n}\right) \Rightarrow \Delta pH = pH_f - pH = \log\left(\frac{cV - n}{cV + n}\right)$$

f.  $\Delta pH = \log\left(\frac{100 \cdot 10^{-3} \times 500 \cdot 10^{-3} - 0,10 \cdot 10^{-3}}{100 \cdot 10^{-3} \times 500 \cdot 10^{-3} + 0,10 \cdot 10^{-3}}\right) = -1,73 \cdot 10^{-3}$

g.  $\Delta pH = \log\left(\frac{10 \cdot 10^{-3} \times 500 \cdot 10^{-3} - 0,10 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3} \times 500 \cdot 10^{-3} + 0,10 \cdot 10^{-3}}\right) = -1,73 \cdot 10^{-2}$

h. Dans les deux cas, la variation de pH est minime. On peut donc considérer que le pH de la solution S n'a pas varié, ce qui correspond à la définition d'une solution tampon.

i. La variation de pH a été plus faible pour la solution tampon à la concentration la plus élevée. Le pouvoir tampon d'une solution augmente donc avec sa concentration.

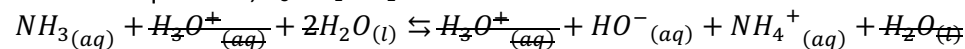
### Exercice 47 : Prévoir le pH de l'eau d'un aquarium

#### 1. Questions préliminaires



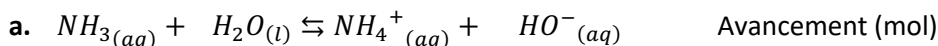
- a.  $2H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HO^-(aq)$   $R_1$   
 b.  $NH_4^+(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$   $R_2$   
 c.  $NH_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + HO^-(aq)$   $R_3$

Mathématiquement,  $R_3 = R_1 - R_2$  :



d.  $K_b = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]} = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3][H_3O^+]} \times [H_3O^+][HO^-] = \frac{1}{K_a} \times K_e = \frac{K_e}{K_a}$   
 $\Rightarrow pK_b = -\log(K_b) = -\log\left(\frac{K_e}{K_a}\right) = -(\log(K_e) - \log(K_a)) = -\log(K_e) + \log(K_a)$   
 $= pK_e - pK_a$

## 2. Problème



El	$n_0$	0	0	0
Elnt	$n_0 - x$	x	x	x
EF	$n_0 - x_{max}$	$x_{max}$	$x_{max}$	$x_{max}$

b. D'après le tableau d'avancement,  $x_{max} = n_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Par ailleurs,  $K_b = \frac{[NH_4^+][HO^-]}{[NH_3]} = \frac{\frac{x_f}{V} \times \frac{x_f}{V}}{\frac{n_0 - x_f}{V}} = \frac{1}{V} \frac{x_f^2}{n_0 - x_f} \Rightarrow x_f^2 + K_b V x_f - K_b V n_0 = 0$

$$K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,2}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x_f^2 + 1,6 \cdot 10^{-6} x_f - 1,6 \cdot 10^{-9} = 0$$

$$\Rightarrow x_f = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{3,9 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = 3,9 \cdot 10^{-2}$$

c.  $pH = pK_a + \log\left(\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}\right) = pK_a + \log\left(\frac{n_0 - x_f}{x_f}\right) = pK_a + \log\left(\frac{1}{\tau} - 1\right)$

$$\Rightarrow pH = 9,2 + \log\left(\frac{1}{3,9 \cdot 10^{-2}} - 1\right) = 10,6$$

d. D'après le diagramme de prédominance, on est dans la zone de prédominance de l'ammoniac,  $NH_3$ .

Cela est cohérent avec la valeur du taux d'avancement à l'équilibre, qui indique que la réaction entre l'ammoniac et l'eau est très limitée.