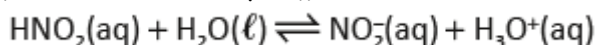


Correction des exercices du chapitre 7 : Equilibre acide-base

Exercice 19 Calculer une constante d'acidité

a. L'équation de la réaction modélisant la transformation de l'acide nitreux avec l'eau s'écrit :



b. On déduit de l'équation précédente que la concentration en quantité de base formée à partir de l'acide nitreux est égale à celle de l'ion oxonium : $[\text{NO}_2^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

c. La constante d'acidité du couple $\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$ est égale au quotient de réaction à l'état d'équilibre, donc :

$$K_a(\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-) = Q_{r,\text{éqb}} = \frac{\frac{[\text{NO}_2^-]_f}{c^0} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c^0}}{\frac{[\text{HNO}_2]_f}{c^0}}$$

A. N. : $K_a(\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-) = 5,1 \cdot 10^{-4}$ et $\text{p}K_a = 3,3$

Exercice 20 Valider un taux d'avancement

Le tableau d'avancement s'écrit, pour un système de volume $V_0 = 1 \text{ L}$:

Équation	$\text{AH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
État	Quantités de matière			
initial	$n_0 = cV_0$	–	0	0
final = équilibre	$n_0 - x_f$	–	x_f	x_f

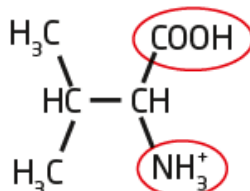
La constante d'acidité du couple AH / A^- doit être égale au quotient de réaction à l'état d'équilibre.

$$Q_{r,\text{éqb}} = \frac{\frac{[\text{A}^-]_f}{c^0} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c^0}}{\frac{[\text{AH}]_f}{c^0}} = \frac{\frac{n_0\tau}{c^0V_0} \times \frac{n_0\tau}{c^0V_0}}{\frac{n_0(1-\tau)}{c^0V_0}} = \frac{n_0\tau^2}{c^0V_0(1-\tau)} = \frac{c\tau^2}{c^0(1-\tau)}$$

A. N. : $Q_{r,\text{éqb}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$.

Exercice 28 p 173 : Étudier un acide α -aminé

a. Les groupes carboxyle $-\text{COOH}$ et ammonium $-\text{NH}_3^+$ ont des propriétés acide-base :



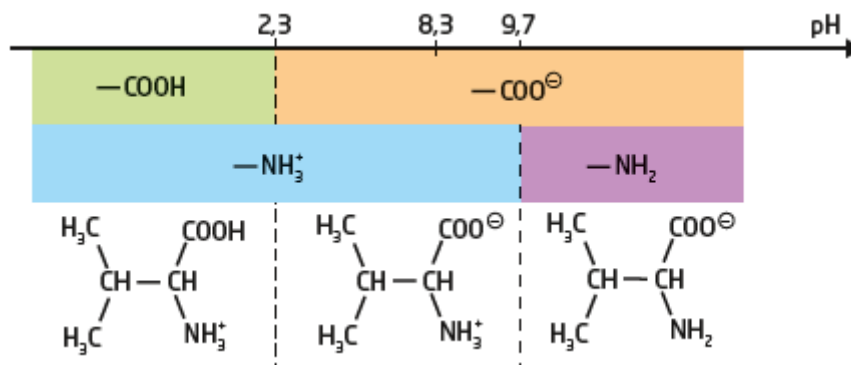
b. Le groupe carboxyle possède l'acidité la plus forte donc la constante d'acidité la plus élevée :

$$\text{p}K_a(-\text{COOH} / -\text{COO}^-) = \text{p}K_{a1} = -\log K_{a1} = -\log(5,0 \cdot 10^{-3}) = 2,3.$$

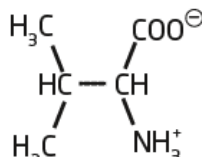
Le groupe ammonium possède l'acidité la moins forte donc la constante d'acidité la plus faible :

$$\text{p}K_a(-\text{NH}_3^+ / -\text{NH}_2) = \text{p}K_{a2} = -\log K_{a2} = -\log(2,0 \cdot 10^{-10}) = 9,7.$$

c. Le diagramme de prédominance global est établi à partir des domaines de prédominance de l'espèce acide et de l'espèce basique de chacun des deux couples :



d. D'après le diagramme, l'espèce prédominante à pH = 8,3 est :



Il s'agit de l'espèce zwitterionique, globalement neutre.

Exercice 30 ° 174 : Réaction de l'acide malolactique avec l'eau

a. En notant l'acide lactique AH, le tableau d'avancement de la transformation mise en jeu après dissolution d'acide lactique en quantité n_0 s'écrit :

Équation	$\text{AH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
État	Quantités de matière			
initial	n_0	-	0	0
final = équilibre	$n_0 - x_f$	-	x_f	x_f

Par définition du taux d'avancement à l'équilibre : $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{x_f}{n_0}$

puisque le réactif limitant est l'acide lactique. L'état final peut donc se réécrire, avec $x_f = n_0 \tau$:

final = équilibre	$n_0(1 - \tau)$	-	$n_0 \tau$	$n_0 \tau$
----------------------	-----------------	---	------------	------------

b. La loi de l'équilibre s'écrit :

$$K_a = Q_{\tau, \text{éqb}} = \frac{[\text{A}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f \times c^\circ} = \frac{\left(\frac{n_0 \tau}{V}\right)^2}{\frac{n_0(1 - \tau)}{V} \times c^\circ} = \frac{n_0}{c^\circ V} \times \frac{\tau^2}{1 - \tau}$$

L'équation du second degré s'écrit donc $K_a c^\circ V(1 - \tau) = n_0 \tau^2$, ou encore $n_0 \tau^2 + K_a c^\circ V \tau - K_a c^\circ V = 0$.

Numériquement, $1,0 \cdot 10^{-2} \tau^2 + 3,1 \cdot 10^{-5} \tau - 3,1 \cdot 10^{-5} = 0$.

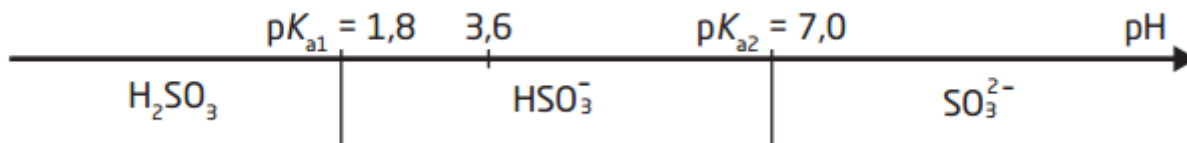
La résolution à l'aide d'une calculatrice conduit à une seule solution comprise entre 0 et 1 : $\tau = 0,055$, soit 5,5 %.

Exercice 32 p 175 : Un vin blanc acide

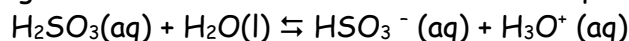
1. L'ion hydrogénosulfite HSO_3^- est l'acide faible du couple $\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$, il peut donc réagir avec la base H_2O selon la réaction d'équation : $\text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

L'ion HSO_3^- est la base faible du couple $\text{H}_2\text{SO}_3 / \text{HSO}_3^-$, il peut donc réagir avec l'acide H_2O selon la réaction d'équation : $\text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$.

2. La base d'un couple prédomine dans les solutions dont le pH est supérieur au pKa de ce couple. L'acide d'un couple prédomine lorsque le pH est inférieur au pKa de ce couple. L'ion HSO_3^- est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple, son domaine de prédominance est donc délimité par les pKa de ces deux couples :



3. a. L'acide faible H_2SO_3 réagit avec la base H_2O selon la réaction d'équation :



L'ion oxonium produit par cette réaction participe au caractère acide du vin.

b. D'après le diagramme de la réponse 2, pour un pH de 3,6, l'espèce prédominante est l'ion hydrogénosulfite, HSO_3^- .

Exercice 38 p 177 : Le bon indicateur coloré

a. La réaction acide-base support du titrage a pour équation : $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

b. Le saut de pH est suffisamment vertical pour que la lecture graphique du volume à l'équivalence ne nécessite pas d'utiliser la méthode des tangentes. Il vaut $V_E = 20,0 \text{ mL}$.

c. À l'équivalence, l'ion oxonium et l'ammoniac ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage. Ici, la quantité d'ion oxonium versé à l'équivalence, $c_0 V_E$, est égale à la quantité d'ammoniac initialement présente, cV , d'où la valeur de la concentration en quantité d'ion oxonium dans la solution titrante : $c_0 = \frac{cV}{V_E} = 12,5 \text{ mmol.L}^{-1}$

d. Les indicateurs colorés qui conviennent pour repérer le volume à l'équivalence sont ceux dont la zone de virage est incluse dans le saut de pH, qui s'étend ici environ de 4,5 à 7,0. Le rouge de chlorophénol et le rouge de bromophénol peuvent donc convenir tous les deux.

e. Avant l'équivalence, pour $V_{\text{acide}} < V_E$, la solution contenant l'indicateur coloré a une couleur rouge violacée, apportée par l'espèce basique du rouge de bromo (ou chloro)phénol. Après l'équivalence, pour $V_{\text{acide}} > V_E$, la solution contenant l'indicateur coloré a une couleur jaune, apportée par l'espèce acide du rouge de bromo (ou chloro)phénol.

Exercice 42 p 179 : Propriété d'une solution tampon

a. Par définition de la constante d'acidité :

$$K_a = Q_{r,\text{éqb}} = \frac{\frac{[\text{NH}_3]_f}{c^0} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c^0}}{\frac{[\text{NH}_4^+]_f}{c^0}} = \frac{[\text{NH}_3]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{NH}_4^+]_f \times c^0}$$

Dans la solution S : $[\text{NH}_3]_f = [\text{NH}_4^+]_f = c$, et la relation devient : $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c^0}$.

Il en découle que : $\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c^0} = -\log K_a = \text{p}K_a$.

Le pH de la solution S ne dépend donc pas de la valeur de la concentration c .

A.N. : $\text{pH} = -\log(6,3 \times 10^{-10}) = 9,2$.

b. L'équation de la réaction (R) qui modélise le transfert de proton entre l'ion oxonium et l'ammoniac s'écrit : $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

c. À l'équilibre de la réaction (R) :

$$K(T) = Q_{r,\text{éqb}} = \frac{\frac{[\text{NH}_4^+]_f}{c^\circ} \times 1}{\frac{[\text{NH}_3]_f}{c^\circ} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c^\circ}} = \frac{1}{K_a}$$

d. A. N. : $K(T) = 1/6,3 \times 10^{-10} = 1,6 \times 10^9 > 10^3$. Donc, d'après le DOC 2., la transformation modélisée par la réaction (R) peut être considérée comme totale.

e. Le tableau d'avancement associé à la transformation modélisée par la réaction (R) s'écrit donc :

Équation	$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$			
État	Quantités de matière			
initial	cV	n	cV	–
final = équilibre	$cV - x_{\text{max}}$	$n - x_{\text{max}} = 0$	$cV + x_{\text{max}}$	–

Puisque l'ion oxonium est en défaut, il reste dans la solution S' l'ammoniac en quantité $cV - n$ et l'ion ammonium en quantité $cV + n$. La définition de la constante d'acidité mène donc, pour la solution S' , à :

$$K_a = Q_{r,\text{éqb}} = \frac{[\text{NH}_3]'_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]'_f}{[\text{NH}_4^+]'_f \times c^\circ} = \frac{\frac{cV-n}{V} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]'_f}{c^\circ}}{\frac{cV+n}{V}}$$

et donc à :

$$\text{p}K_a = -\log\left(\frac{cV-n}{cV+n}\right) - \log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]'_f}{c^\circ}\right)$$

soit :

$$\text{pH}(S) = -\log\left(\frac{\frac{cV-n}{V}}{\frac{cV+n}{V}}\right) + \text{pH}(S')$$

La variation de pH résultant de l'introduction de l'acide chlorhydrique vaut donc :

f. si $c = 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V = 500 \text{ mL}$ et $n = 0,10 \text{ mmol}$, $\Delta\text{pH} = -2 \times 10^{-3}$.

g. si $c = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V = 500 \text{ mL}$ et $n = 0,10 \text{ mmol}$, $\Delta\text{pH} = -2 \times 10^{-2}$

h. Les solutions contenant initialement l'ammoniac NH_3 et l'ion ammonium NH_4^+ en même quantité sont donc de bons candidats pour constituer des solutions tampons puisque leur pH ne dépend pas de leur concentration (d'après a.) et varie très faiblement par ajout d'une quantité modérée d'acide (d'après f. et g.).

i. D'après f. et g., la variation de pH de la solution contenant initialement l'ammoniac NH_3 et l'ion ammonium NH_4^+ en même quantité est dix fois plus grande lorsque la solution est dix fois plus diluée. Donc une solution tampon est d'autant plus efficace qu'elle est concentrée.

Exercice 46 p 181 : Séparer des acides α -aminés

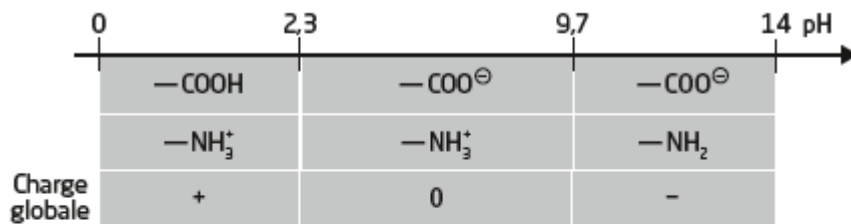
D'après le **DOC. 1**, le sens de migration de l'acide α -aminé dépend de sa charge. Cette charge est liée à la présence de groupes caractéristiques carboxyle ou amino possédant des propriétés acide-base dont la forme prédominante dépend du pH. Le papier est imbibé d'une solution tampon qui impose une valeur de pH constante pendant la migration. Connaissant le $\text{p}K_a$ des couples acide-base présents pour chaque acide α -aminé, la forme prédominante de chaque groupe peut être déterminée pour toute valeur de pH à l'aide d'un diagramme de prédominance. La charge globale de l'acide α -aminé est alors déterminée.

On utilisera la propriété suivante :

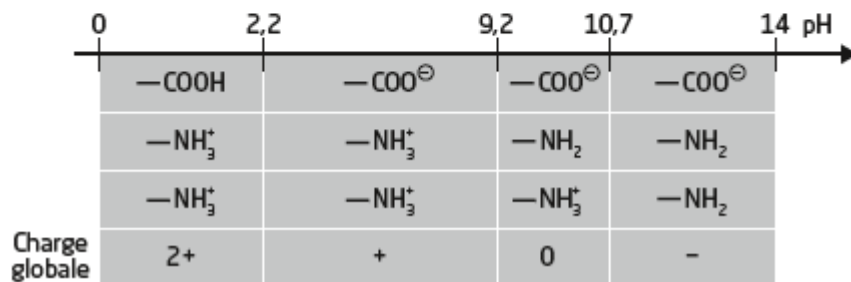
- $\text{pH} > \text{p}K_a$: la base faible prédomine ;
- $\text{pH} < \text{p}K_a$: l'acide faible prédomine.



Pour l'alanine :



Pour la lysine :



Pour que les deux acides α-aminés soient bien séparés, il faut choisir un pH pour lequel ils possèdent tous les deux une charge différente, de manière à ce qu'ils migrent différemment. À un pH de 7 par exemple, la lysine (charge globale +1) migre vers la borne - et l'alanine, globalement neutre, ne migre pas.