

### Exercice n°8 p. 340 – Utiliser la définition du pH

1. Expression permettant de calculer le pH à partir de la concentration en ions oxonium  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$  à l'équilibre :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

Expression permettant de calculer la concentration en ions oxonium  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$  à l'équilibre en fonction du pH :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 10^{-\text{pH}}$$

2. Solution A :

$$\text{pH} = -\log (1,0 \times 10^{-3}) = 3,0$$

Solution B :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 10^{-3,4} = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Solution C :

$$\text{pH} = -\log (4,8 \times 10^{-5}) = 4,3$$

Solution D :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 10^{-9,8} = 1,6 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. Lorsque le pH augmente, la concentration en ions oxonium  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  diminue.

### Exercice n°10 p. 340 – Étudier un équilibre chimique

1. Tableau d'avancement de la réaction (notations : EI pour « État initial », Ec pour « En cours de réaction », EF pour « État final d'équilibre » et ET pour « État théorique d'avancement maximal ») :

	$\text{HCOOH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HCCO}^-_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
EI	$CV$		Excès		0		$\varepsilon$
Ec	$CV - x$		Excès		$x$		$x$
EF	$CV - x_f$		Excès		$x_f$		$x_f$
ET	0		Excès		$x_{\text{max}}$		$x_{\text{max}}$

On peut aussi faire le choix de dresser un tableau d'avancement avec des valeurs numériques. La quantité de matière en soluté apporté est :

$$\begin{aligned} n &= CV \\ n &= 1,0 \times 10^{-3} \times 50,0 \times 10^{-3} \\ n &= 50 \times 10^{-6} \text{ mol} = 50 \text{ } \mu\text{mol} \end{aligned}$$

D'où le tableau d'avancement, en micromoles :

	$\text{HCOOH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HCCO}^-_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
EI	50		Excès		0		$\varepsilon$
Ec	$50 - x$		Excès		$x$		$x$
EF	$50 - x_f$		Excès		$x_f$		$x_f$
ET	0		Excès		50		50

2. Parmi les deux réactifs, l'eau, qui est le solvant, est en grand excès. Le réactif limitant est donc l'acide méthanoïque  $\text{HCOOH}$ . Dans l'état théorique d'avancement maximal, il est totalement consommé :

$$50 - x_{\text{max}} = 0 \quad \Rightarrow \quad x_{\text{max}} = 50 \text{ } \mu\text{mol}$$

3. L'énoncé indique un pH de 3,5 à l'état final. On utilise cette valeur du pH pour calculer la concentration en ions oxonium à l'état d'équilibre final :

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+]_f &= 10^{-\text{pH}} \\ [\text{H}_3\text{O}^+]_f &= 10^{-3,5} = 3,2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

On en déduit la quantité d'ions oxonium à l'état d'équilibre final, pour un volume de solution  $V = 50,0 \text{ mL}$  :

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_3\text{O}^+,f} &= [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V \\ n_{\text{H}_3\text{O}^+,f} &= 3,2 \times 10^{-4} \times 50,0 \times 10^{-3} \\ n_{\text{H}_3\text{O}^+,f} &= 1,6 \times 10^{-5} \text{ mol} = 16 \text{ } \mu\text{mol} \end{aligned}$$

Le tableau d'avancement indique  $x_f = n_{\text{H}_3\text{O}^+,f}$ , donc :

$$x_f = 16 \text{ } \mu\text{mol}$$

On peut même réécrire le tableau d'avancement ; c'est totalement inutile, mais tellement facile :

	$\text{HCOOH}_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\rightleftharpoons$	$\text{HCCO}^-_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
EI	50		Excès		0		$\varepsilon$
Ec	$50 - x$		Excès		$x$		$x$
EF	34		Excès		16		16
ET	0		Excès		50		50

4. Comparons  $x_f$  et  $x_{\text{max}}$  :  $x_f < x_{\text{max}}$  donc la réaction est limitée, elle conduit à un état final d'équilibre. L'acide méthanoïque est un acide faible dans l'eau.
5. Pour calculer les quantités de matières des espèces chimiques dans l'état d'équilibre final, on note leurs valeurs sur la ligne « EF » du tableau d'avancement :

$$\begin{cases} n_{\text{HCOOH},f} = CV - x_f = 50 - 16 = 34 \mu\text{mol} \\ n_{\text{HCOO}^-,f} = x_f = 16 \mu\text{mol} \\ n_{\text{H}_3\text{O}^+,f} = x_f = 16 \mu\text{mol} \end{cases}$$

L'eau est le solvant, on ne calcule pas sa quantité de matière, en grand excès. Il n'y a pas d'ions spectateurs. En raison de l'autoprotolyse de l'eau, réaction toujours à l'œuvre, il y a une quantité négligeable d'ions hydroxyde  $\text{OH}^-$ , que l'on peut calculer en utilisant le produit ionique de l'eau :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot [\text{OH}^-]_f$$

$$\Leftrightarrow [\text{OH}^-]_f = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-]_f = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{3,2 \times 10^{-4}}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-]_f = 3,1 \times 10^{-11} \text{ mol}$$

On en déduit la quantité d'ions hydroxyde dans la solution :

$$n_{\text{OH}^-,f} = [\text{OH}^-]_f \cdot V$$

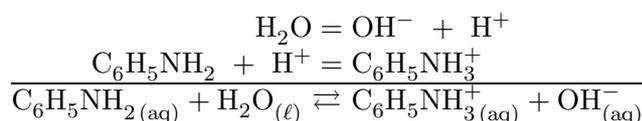
$$n_{\text{OH}^-,f} = 3,1 \times 10^{-11} \times 50,0 \times 10^{-3}$$

$$n_{\text{OH}^-,f} = 1,6 \times 10^{-12} \text{ mol} = 1,6 \text{ pmol}$$

### Exercice n°13 p. 341 – Reconnaître deux couples acide/base

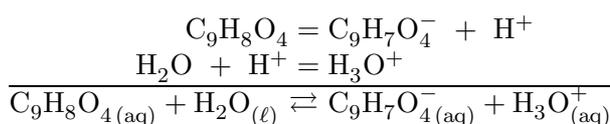
- Les deux couples acide/base intervenants sont  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$  et  $(\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-)$ . Si jamais vous avez du mal à reconnaître qui est l'acide et qui est la base dans un couple, pensez simplement à compter le nombre d'hydrogènes.
- L'aniline  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  est la forme basique conjuguée à l'acide  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ . Il s'agit donc d'une base (faible, comme le précise l'énoncé).
- Pour démontrer l'échange formel du proton entre les

deux espèces, il faut et il suffit d'écrire les demi-équations correspondantes, et de montrer que leur addition permet de retrouver l'équation de dissociation proposée. C'est-à-dire :



### Exercice n°14 p. 341 – Étudier des réactions acido-basiques

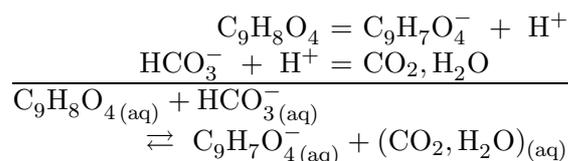
- L'aspirine  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$  est indiquée comme un acide, sa base conjuguée s'écrit donc  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$ . On écrit les demi-équations pour le couple de l'aspirine comme acide  $(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4/\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-)$  et le couple de l'eau comme base  $(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})$  :



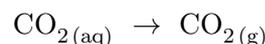
- Équation de la dissolution de l'hydrogénocarbonate de sodium dans l'eau :



- Écrivons la réaction entre l'aspirine  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ , acide du couple  $(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4/\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-)$ , et l'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$ , base du couple  $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-)$  :

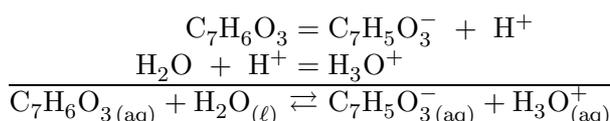


- La solubilité du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  dans l'eau est faible. Le dioxyde de carbone en excès dégaze :



### Exercice n°17 p. 341 – Calculer une constante d'acidité

- L'acide salicylique  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$  a pour base conjuguée l'ion salicylate  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-$  dans le couple  $(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3/\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-)$ , il est susceptible de réagir avec l'eau, dont l'acide conjugué est l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans le couple  $(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})$ . Écrivons demi-équations et équation de la réaction de dissociation sur l'eau :



- La constante d'acidité  $K_A$  du couple acide salicylique/ion salicylate  $(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3/\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-)$  s'écrit :

$$K_A = \frac{[\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3]_{\text{éq}}}$$

Dans cette expression on peut utiliser des indices « final » (f) au lieu d'« équilibre » (éq) ; ces indices indiquant que la constante d'acidité est écrite à l'état final d'équilibre sont attendus.

- Il s'agit d'une simple application numérique. Dans un

exercice plus complexe, ces concentrations auraient été calculées à partir du pH, comme dans l'exercice n°10 par exemple. Bref :

$$K_A = \frac{(1,8 \times 10^{-3})^2}{3,2 \times 10^{-3}} = 1,0 \times 10^{-3}$$

### Exercice n°18 p. 342 – Tracer un diagramme de prédominance

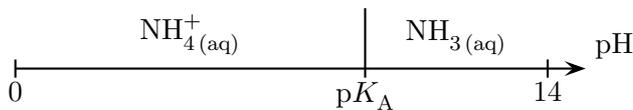
1. Par définition, le  $pK_A$  est donné par :

$$pK_A = -\log K_A$$

$$pK_A = -\log(6,3 \times 10^{-10}) = 9,2$$

$pK_A < 14$ , l'ammoniac est bien une base faible dans l'eau.

2. Diagramme de prédominance :



3.a. À  $pH = 10,6$ ,  $pH > pK_A$  et donc :

$$[NH_3]_{\text{éq}} > [NH_4^+]_{\text{éq}}$$

*C.-à-d.*, la forme basique  $NH_3$  est prépondérante dans la solution.

3.b. Constante d'acidité  $K_A$  associée au couple  $(NH_4^+/NH_3)$  :

4. Par définition, le  $pK_A$  est donné par :

$$pK_A = -\log K_A$$

$$pK_A = -\log(1,0 \times 10^{-3}) = 3,0$$

$pK_A > 0$ , l'acide salicylique est un acide faible.

$$K_A = \frac{[NH_3]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}} = \frac{K_A}{[H_3O^+]_{\text{éq}}}$$

Or, par définition du pH :

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = 10^{-pH}$$

Donc finalement :

$$\Rightarrow \frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}} = \frac{K_A}{10^{-pH}}$$

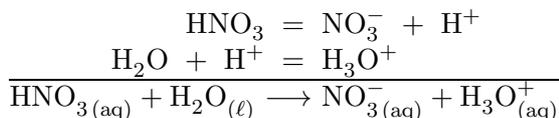
$$\Rightarrow \frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}} = \frac{6,3 \times 10^{-10}}{10^{-10,6}} = 25$$

3.c.  $[NH_3]_{\text{éq}} > [NH_4^+]_{\text{éq}}$ , le résultat est bien en accord avec la lecture du diagramme de prédominance.

### Exercice n°20 p. 342 – Calculer le pH d'une solution d'acide fort

1. Un acide fort est un acide totalement dissocié dans l'eau : sa réaction avec l'eau est totale.

2. L'acide nitrique est indiqué dans l'énoncé comme étant un acide fort, l'équation de sa réaction sur l'eau est donc écrite avec une flèche simple ( $\rightarrow$ ) dans le sens direct :



3. Le pH d'une solution d'acide fort est donné par la formule du cours :

$$pH = -\log C$$

avec  $C$  la concentration molaire en soluté apporté. Application numérique :

$$pH = -\log 2,5 \times 10^{-3} = 2,6$$

4. La solution  $S'$  a une concentration molaire en soluté apporté dix fois plus faible :

$$C' = \frac{C}{10} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

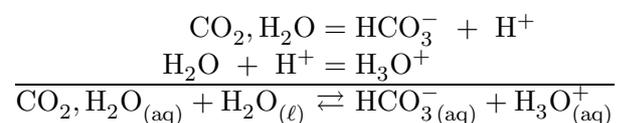
Le pH de la solution diluée s'en déduit :

$$pH = -\log 2,5 \times 10^{-4} = 3,6$$

### Exercice n°29 p. 344 – Dioxyde de carbone et pH de l'eau de mer

1. Le dioxyde de carbone dissous  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$  est l'acide du couple  $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-)$  dont l'ion hydrogéné-carbonate  $\text{HCO}_3^-$  est la base conjuguée.

Bref, le dioxyde de carbone réagit avec l'eau, base du couple  $(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O})$  dont l'acide conjugué est l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



La constante d'acidité correspondante s'écrit :

$$K_{A1} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_f}$$

On prend le logarithme décimal des deux côtés :

$$-\log K_{A1} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_f}$$

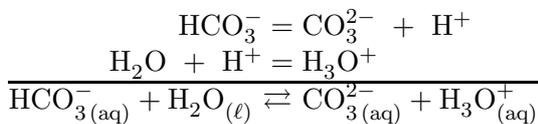
On reconnaît la définition du  $\text{p}K_A$  et du  $\text{pH}$  :

$$-\text{p}K_{A1} = -\text{pH} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_f}$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]_f}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_f}$$

L'ion hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  est l'acide du couple ( $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ ) dont l'ion carbonate  $\text{CO}_3^{2-}$  est la base conjuguée.

Bref, l'ion hydrogénocarbonate réagit avec l'eau, base du couple ( $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$ ) dont l'acide conjugué est l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$ .



La constante d'acidité correspondante s'écrit :

$$K_{A2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{HCO}_3^-]_f}$$

On prend le logarithme décimal des deux côtés :

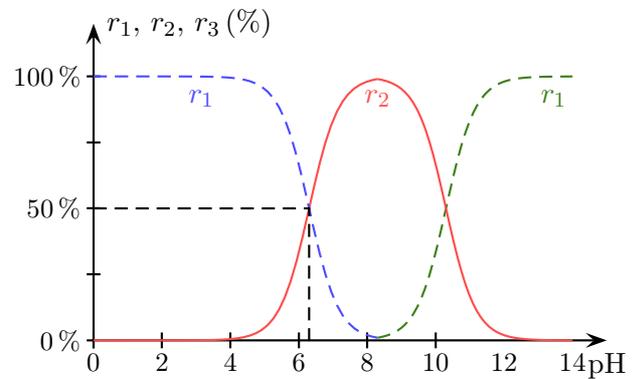
$$-\log K_{A2} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_f}{[\text{HCO}_3^-]_f}$$

On reconnaît la définition du  $\text{p}K_A$  et du  $\text{pH}$  :

$$-\text{p}K_{A2} = -\text{pH} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_f}{[\text{HCO}_3^-]_f}$$

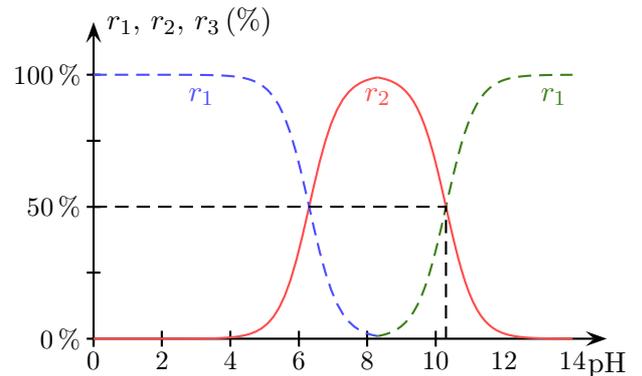
$$\Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_{A2} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]_f}{[\text{HCO}_3^-]_f}$$

- 2.a.** Si le dioxyde de carbone dissous et son espèce conjuguée l'ion hydrogénocarbonate coexistent, *c.-à-d.*  $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] = [\text{HCO}_3^-]$ , alors  $\text{pH} = \text{p}K_{A1}$ . Cette coexistence se situe à  $r_1 = r_2 = 50\%$  sur le diagramme de distribution :



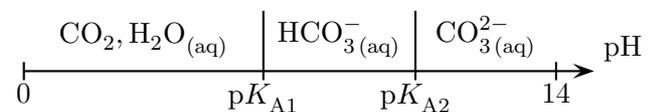
Lecture graphique :  $\text{p}K_{A1} = 6,3$ .

De même, si l'ion hydrogénocarbonate et sa base conjuguée l'ion carbonate coexistent, *c.-à-d.*  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$ , alors  $\text{pH} = \text{p}K_{A2}$ . Cette coexistence se situe à  $r_2 = r_3 = 50\%$  sur le diagramme de distribution :



Lecture graphique :  $\text{p}K_{A2} = 10,3$ .

- 2.b.** Diagramme de prédominance :



- 2.c.** Une variation du  $\text{pH}$  de 8,2 à 7,8 correspond à une diminution de la concentration  $[\text{CO}_3^{2-}]$  en ions carbonate, consommés dans le sens direct de l'équation ci-dessous :



Un océan plus acide détruit les coquilles et les squelettes des organismes marins, en « rongant » (une dissolution) leur coquille ou leur squelette formés de carbonate de calcium.

*N'oubliez pas les exercices résolus n°6 et 7 pages 338 et 339 de votre livre.*