

Exercices d'application :**□ Exercice 17.1. Dissociations d'acides et de bases ★**

Calculer le pH d'une solution dans laquelle sont apportés des ions amidure NH_2^- (base forte) à la concentration apportée $c = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Interpréter en termes d'effet nivelant du solvant.

Calculer le pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration apportée $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{p}K_a = 4,8$).

Calculer le pH d'une solution d'ammoniac de concentration apportée $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{p}K_a = 9,2$).

□ Exercice 17.2. Réaction acide faible – base faible ★

Posons $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{p}K_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $\text{p}K_{a2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$. On mélange un volume V d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration $6c$ avec le même volume d'une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $2c$.

- Écrire l'équation de la réaction et calculer sa constante d'équilibre.
- Identifier les espèces prédominantes à l'état final en s'appuyant sur des diagrammes.
- Calculer le pH du mélange.

Exercices d'entraînement :**□ Exercice 17.3. Courbes de distribution ★**

Les courbes de distribution des formes acido-basiques du diacide sulfureux H_2SO_3 sont représentées figure 1.

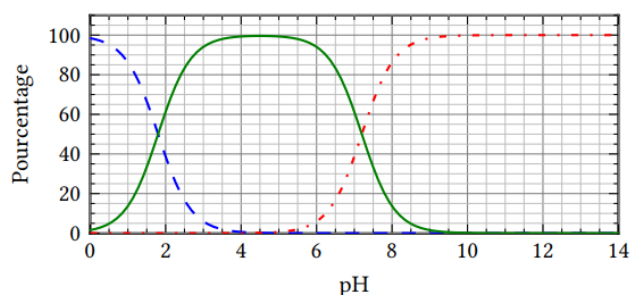


Figure 1 – Diagramme de distribution de l'acide sulfureux.

- Attribuer les courbes aux différentes formes acido-basiques en justifiant.
- Déterminer les $\text{p}K_a$ des couples successifs du diacide sulfureux.
- Construire le diagramme de prédominance associé.
- On considère une solution de $\text{pH} = 2,5$ telle que la concentration totale en espèces soufrées soit égale à $c_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer les concentrations des différentes formes par lecture des courbes de distribution.

□ Exercice 17.4. Mise en solution du sulfure d'ammonium ★

On introduit $n = 1,0 \text{ mmol}$ de sulfure d'ammonium solide $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{(s)}$ dans $V = 100 \text{ mL}$ d'eau. On admet que le sulfure d'ammonium se dissocie complètement dès qu'il est mis en solution.

Données : $\text{p}K_{a1}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ et $\text{p}K_{a2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$.

- Représenter le diagramme de prédominance des deux couples.
- Écrire l'équation de la réaction qui a lieu après dissolution du solide et calculer sa constante d'équilibre.
- Calculer alors les concentrations de toutes les espèces en solution.
- Déterminer le pH de la solution.

□ Exercice 17.5. Équilibres acido-basiques de l'acide tartrique ★★

L'acide tartrique est un diacide fréquemment rencontré dans des denrées alimentaires d'origine végétale. On le note symboliquement H_2T dans cet exercice.

On considère une solution alimentaire contenant 7,5 % en masse d'acide tartrique, en équilibre chimique sous ses différentes formes acido-basiques. Le pH de la solution est égal à 4,0. On identifie la masse volumique de la solution à celle de l'eau.

Données :

- ▷ $pK_{a1}(H_2T/HT^-) = 3,0$ et $pK_{a2}(HT^-/T^{2-}) = 4,4$;
- ▷ Masse molaire $M = 150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1 - Calculer la concentration molaire totale C en acide tartrique de la solution.
- 2 - Construire le diagramme de prédominance de l'acide tartrique. En déduire que l'on peut approximer $C \approx [HT^-] + [T^{2-}]$ dans la solution étudiée.
- 3 - Calculer la concentration molaire des différentes formes acido-basiques.

□ Exercice 17.6. Mesure de la constante d'acidité d'un indicateur coloré ★★

1 - À partir du spectre d'absorption de la forme acide notée HIn du bleu de bromothymol, on détermine la longueur d'onde correspondant à son maximum d'absorption $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$. On détermine de même la longueur d'onde $\lambda_2 = 620 \text{ nm}$ correspondant au maximum d'absorption de la forme basique In^- . Quelle est la couleur d'une solution contenant uniquement HIn ? d'une solution contenant uniquement In^- ?

2 - Quelle est la couleur d'une solution de BBT dans sa zone de virage ?

3 - Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant la signification des différents termes. Quelles sont les conditions de validité de cette loi ?

On mesure l'absorbance pour la longueur d'onde λ_1 de trois solutions contenant du BBT à une même concentration totale c :

- ▷ en milieu fortement acide on mesure $A_1 = 0,196$;
- ▷ en milieu fortement basique on mesure $A_2 = 0,076$;
- ▷ pour une solution S à $pH = 7,1$ on mesure $A_S = 0,140$.

4 - Montrer que le rapport des concentrations en forme acide et basique dans le solution S peut s'écrire

$$\frac{[In^-]_S}{[HIn]_S} = \frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2}.$$

5 - En déduire la valeur du pK_a du couple HIn/In^- .

□ Exercice 17.7. Mesure de pK_a par conductimétrie ★★

Le cyanure de potassium (K^+, CN^-) est un composé cristallin incolore d'apparence semblable au sucre et très soluble dans l'eau. Très toxique, le KCN a une odeur d'amande. C'est une des seules substances qui forme des composés solubles de l'or dans l'eau et ainsi est utilisé en bijouterie pour exécuter des dorures. Une solution de cyanure de potassium de concentration $c = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a une conductivité $\sigma = 0,125 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Question : déterminer le pH de la solution et le pK_a du couple HCN/CN^- .

Données : conductivités ioniques standard à 298 K

Ion	H_3O^+	HO^-	CN^-	K^+
$\lambda^\circ (\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	35,0	19,8	7,8	7,3