

Partie Comprendre : Lois et modèles

CHAP 13-EXOS Réactions chimiques par échange de protons

Exercices résolus p 337 à 339 N° 1 à 7

Exercices p 340 à 347 N° 10-11-16-17-18-21-25 (niveau 1)- 29-33

10 Étudier un équilibre chimique



Pour se défendre, les fourmis utilisent deux moyens : leurs mandibules, qui immobilisent l'ennemi, et la projection d'acide formique qui provoque des brûlures. L'acide formique, ou acide méthanoïque, HCO_2H , donne lieu à un

équilibre chimique avec l'eau. L'équation de la réaction, associée à cet équilibre, est :



Le pH d'une solution d'acide formique de volume $V = 50,0 \text{ mL}$ et de concentration molaire apportée $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ vaut 3,5.

1. Établir le tableau d'avancement de la réaction.
2. Déterminer l'avancement maximal x_{max} .
3. Calculer l'avancement final x_f de la réaction.
4. Comparer x_f et x_{max} . Conclure.
5. Calculer les quantités de matières des espèces chimiques dans l'état d'équilibre final.

👉 Voir, si nécessaire, l'exercice résolu 6, p. 338.

1. Tableau d'avancement

	$\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})$	$+ \text{H}_2\text{O}(\ell)$	=	$\text{HCO}_2^-(\text{aq})$	$+ \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
El $x = 0$	$n_0(\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})) =$ $C \times V$	Excès		$n_0(\text{HCO}_2^-(\text{aq})) =$ 0	$n_0(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})) =$ 0
EC x	$n(\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})) =$ $n_0(\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})) - x$	Excès		$n(\text{HCO}_2^-(\text{aq})) = x$	$n(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})) =$ x
EF x_f	$n_f(\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})) =$ $n_0(\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})) - x_f$	Excès		$n_f(\text{HCO}_2^-(\text{aq})) =$ x_f	$n_f(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})) =$ x_f
EF si max x_{max}	$n_f(\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})) =$ $n_0(\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})) -$ x_{max}	Excès			

2. Calcul de x_{max} (du côté des réactifs)

$$n_0(\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})) - x_{\text{max}} = 0$$

$$x_{\text{max}} = n_0(\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}))$$

$$x_{\text{max}} = C \cdot V = 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 50,0 \cdot 10^{-3}$$

$$x_{\text{max}} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

3. Calcul de x_f (du côté des produits)

A l'aide du pH

On a :

$$x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}))$$

$$x_f = [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})] \cdot V = 10^{-\text{pH}} \cdot V$$

A.N.

$$x_f = 10^{-3,5} \cdot 50,0 \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

4. Comme $x_f < x_{\max}$ la réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau est limitée et conduit à un équilibre.
L'acide méthanoïque est donc un acide faible dans l'eau.

5. Calcul de $n_f(\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})})$

$$\begin{aligned} n_f(\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})}) &= n_0(\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})}) - x_f = C \cdot V - x_f \\ n_f(\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})}) &= 1,0 \cdot 10^{-3} \cdot 50,0 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-5} \\ n_f(\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})}) &= 3,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.} \end{aligned}$$

Calcul de $n_f(\text{HCO}_2^-_{(\text{aq})})$ et $n_f(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})})$

$$n_f(\text{HCO}_2^-_{(\text{aq})}) = x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$$

11 Montrer qu'une réaction est totale

Une solution aqueuse S d'acide bromhydrique est obtenue en faisant réagir du bromure d'hydrogène avec de l'eau, selon la réaction d'équation :



Le pH de la solution S, sa concentration molaire en soluté apporté et son volume valent respectivement :

$$\text{pH} = 2,6, \quad C = 2,51 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad V = 50,0 \text{ mL.}$$

- Établir le tableau d'avancement de la réaction.
- Calculer l'avancement maximal x_{\max} , puis l'avancement final x_f de la réaction.
- La réaction étudiée est-elle totale? Comment cela se traduit-il dans l'écriture de l'équation de la réaction?

➤ Voir, si nécessaire, l'exercice résolu 6, p. 338.

1. Tableau d'avancement

	$\text{HBr}_{(\text{aq})}$	$+ \text{H}_2\text{O}(\ell)$	=	$\text{Br}^-_{(\text{aq})}$	$+ \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
El $x = 0$	$n_0(\text{HBr}_{(\text{aq})}) =$	Excès		$n_0(\text{Br}^-_{(\text{aq})}) = 0$	$n_0(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}) = 0$
EC x	$n(\text{HBr}_{(\text{aq})}) = n_0(\text{HBr}_{(\text{aq})}) - x$	Excès		$n(\text{Br}^-_{(\text{aq})}) = x$	$n(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}) = x$
EF x_f	$n_f(\text{HBr}_{(\text{aq})}) = n_0(\text{HBr}_{(\text{aq})}) - x_f$	Excès		$n_f(\text{Br}^-_{(\text{aq})}) = x_f$	$n_f(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}) = x_f$
EF si max x_{\max}	$n_f(\text{HBr}_{(\text{aq})}) = n_0(\text{HBr}_{(\text{aq})}) - x_{\max}$	Excès			

2. Calcul de x_{\max} (du côté des réactifs)

$$\begin{aligned} n_0(\text{HBr}_{(\text{aq})}) - x_{\max} &= 0 \\ x_{\max} &= n_0(\text{HBr}_{(\text{aq})}) \\ x_{\max} &= C \cdot V = 2,51 \cdot 10^{-3} \cdot 50,0 \cdot 10^{-3} \\ x_{\max} &= 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.} \end{aligned}$$

3. Calcul de x_f (du côté des produits)

A l'aide du pH

On a :

$$x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})})$$

$$x_f = [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}] \cdot V = 10^{-\text{pH}} \cdot V$$

A.N.

$$x_f = 10^{-2,6} \cdot 50,0 \cdot 10^{-3} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

4. Comme $x_f = x_{\text{max}}$ (au nombre de chiffres significatifs près), la réaction entre l'acide bromhydrique et l'eau est totale. L'acide bromhydrique est donc un acide fort dans l'eau. L'écriture de l'équation de la réaction se fait bien avec une flèche dans le sens direct.

16 **Démo** Vérifier que l'autoprotolyse de l'eau est une réaction très limitée

La réaction d'autoprotolyse de l'eau a lieu dans toute solution aqueuse et notamment dans l'eau pure. Des mesures précises réalisées en laboratoire ont montré qu'à 25 °C le pH de l'eau pure est égal à 7,0.

On considère un volume $V = 1,0 \text{ L}$ d'eau pure à 25 °C.

1. Reproduire et compléter le tableau d'avancement ci-dessous, associé à la réaction d'autoprotolyse de l'eau :

Équation	$2 \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$		
État Initial ($x = 0$)	n_0	0	0
État intermédiaire (x)
État final (x_f)

- Calculer la quantité initiale d'eau notée n_0 .
- Calculer la valeur de l'avancement maximal x_{max} .
- Déduire du pH, la valeur de l'avancement final x_f .
- Comparer x_f et x_{max} . Conclure.

Donnée : masse volumique de l'eau $\mu_{\text{eau}} = 1000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

➤ Voir, si nécessaire, l'exercice résolu 6, p. 338.

1. Tableau d'avancement

	+ 2H ₂ O _(l)	=	HO ⁻ _(aq)	+ H ₃ O ⁺ _(aq)
El x = 0	n ₀ (H ₂ O _(l))		n ₀ (HO ⁻ _(aq)) = 0	n ₀ (H ₃ O ⁺ _(aq)) = 0
EC x	n(H ₂ O _(l)) = n ₀ (H ₂ O _(l)) - x		n(HO ⁻ _(aq)) = x	n(H ₃ O ⁺ _(aq)) = x
EF x _f	n _f (H ₂ O _(l)) = n ₀ (H ₂ O _(l)) - x _f		n _f (HO ⁻ _(aq)) = x _f	n _f (H ₃ O ⁺ _(aq)) = x _f
EF si max x _{max}	n _f (H ₂ O _(l)) = n ₀ (H ₂ O _(l)) - x _{max}			

2. Calcul de n₀(H₂O_(l))

$$n_0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Or $\mu_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{V}$

g

L

g.L⁻¹

D'où :

$$n_0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = \frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

A.N.

$$n_0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = \frac{1000 \times 1,0}{18} = 56 \text{ mol.}$$

3. Calcul de x_{max} (du côté des réactifs)

$$n_0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - x_{\text{max}} = 0$$

$$x_{\text{max}} = n_0(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 56 \text{ mol.}$$

4. Calcul de x_f (du côté des produits)

A l'aide du pH

On a :

$$x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)})$$

$$x_f = [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] \cdot V = 10^{-\text{pH}} \cdot V$$

A.N.

$$x_f = 10^{-7} \cdot 1,0 = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol.}$$

5. $x_f < x_{\text{max}}$: la réaction d'autoprotolyse de l'eau est très limitée et conduit à un équilibre.

17 Calculer une constante d'acidité

L'acide salicylique $C_7H_6O_3$, extrait notamment de l'écorce de saule, donne lieu à un équilibre chimique avec l'eau.



1. Écrire l'équation de la réaction correspondante.

2. Écrire l'expression de la constante d'acidité K_A associée au couple de l'acide salicylique.

3. Pour un état d'équilibre donné, on a :

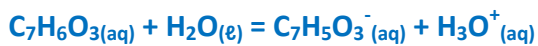
$$[C_7H_5O_3^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[C_7H_6O_3]_{\text{éq}} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Calculer la valeur de la constante d'acidité K_A .

4. En déduire la valeur du pK_A associée au couple de l'acide salicylique.

➤ Voir, si nécessaire, l'exercice résolu 7, p. 339.

1. Equation :**2. Expression de K_A**

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_f \cdot [C_7H_5O_3^-]_f}{[C_7H_6O_3]_f \cdot [H_2O]_f}$$

3. Calcul de K_A

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

4. Calcul de pK_A

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

18 Tracer un diagramme de prédominance

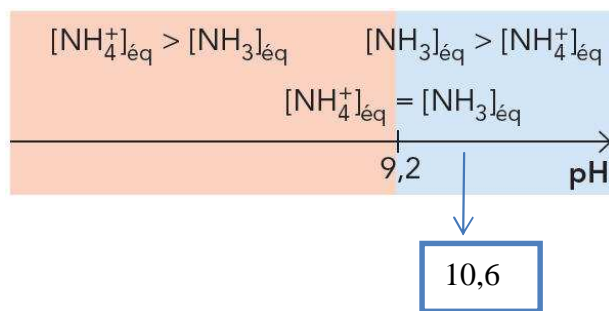
L'ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$ est une base faible dans l'eau. Le couple ion ammonium/ammoniac a pour constante d'acidité $K_A = 6,3 \times 10^{-10}$ à 25 °C.

1. Calculer le $\text{p}K_A$ associé au couple acide/base.
2. Tracer le diagramme de prédominance correspondant.
3. Le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac vaut 10,6.
 - a. Quelle est l'espèce prédominante dans la solution?
 - b. Calculer la valeur du quotient $\frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}$.
 - c. Le résultat obtenu est-il en accord avec la réponse à la question 3a?

➤ Voir, si nécessaire, l'exercice résolu 7, p. 339.

1. Calcul du pKA

$$\text{p}K_A = -\log(K_A) = -\log(6,3 \cdot 10^{-10}) = 9,2$$

2. diagramme de prédominance du couple : $[\text{NH}_4^+(\text{aq})]/[\text{NH}_3(\text{aq})]$ **3.a. Espèce prédominante pour pH = 10,6**

Si le pH vaut 10,6, c'est l'espèce basique qui prédomine, c'est-à-dire l'ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$

b. Calcul de la valeur du quotient

$$\text{on a } \text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]}{[\text{NH}_3(\text{aq})]}$$

$$10,6 = 9,2 + \log \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]}{[\text{NH}_3(\text{aq})]}$$

$$1,4 = \log \frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]}{[\text{NH}_3(\text{aq})]}$$

$$\frac{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]}{[\text{NH}_3(\text{aq})]} = 10^{-1,4} = 0,040$$

$$\frac{[\text{NH}_3(\text{aq})]}{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]} = \frac{1}{0,040} = 25$$

c. validation de 3a.

$$\frac{[\text{NH}_3(\text{aq})]}{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]} = 25$$

$$[\text{NH}_3(\text{aq})] = 25 \cdot [\text{NH}_4^+(\text{aq})]$$



le résultat est en accord avec
la réponse à la question 3a.

21 Calculer le pH d'une solution de base forte

Une solution aqueuse S d'hydroxyde de sodium est préparée par dissolution totale du solide NaOH(s).

La solution obtenue est une solution de base

forte, de concentration molaire en soluté apporté $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

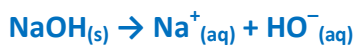
1. Écrire l'équation de la dissolution.

2. Calculer le pH de la solution S.

3. On dilue dix fois la solution S : on obtient une solution S'. Quel est le pH de la solution S' ?

12 I

1. Equation de la dissolution



On a :

$$C = [\text{HO}^-_{(aq)}] = [\text{Na}^+_{(aq)}] = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. Calcul du pH

- Calcul de $[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]$

On a

$$[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] \cdot [\text{HO}^-_{(aq)}] = K_e = 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] \cdot 5,0 \cdot 10^{-2} = 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] = 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Calcul du pH

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] = -\log(2,0 \cdot 10^{-13}) = 12,7$$

3. Calcul de la $[\text{HO}^-_{(aq)}]$ de la solution diluée 10 fois

$$[\text{HO}^-_{(aq)}]' = \frac{[\text{HO}^-_{(aq)}]}{10} = \frac{5,0 \cdot 10^{-2}}{10} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Calcul de $[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]$

On a

$$[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] \cdot [\text{HO}^-_{(aq)}] = K_e = 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] \cdot 5,0 \cdot 10^{-3} = 10^{-14}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}] = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Calcul du pH

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]' = -\log(2,0 \cdot 10^{-12}) = 11,7$$

25 À chacun son rythme

COMPÉTENCES Raisonner ; effectuer des calculs.

Cet exercice est proposé à deux niveaux de difficulté. Dans un premier temps, essayer de résoudre l'exercice de niveau 2. En cas de difficultés, passer au niveau 1.

L'acide propanoïque est un acide faible dans l'eau. Une solution aqueuse d'acide propanoïque, $C_3H_6O_2(aq)$, a une concentration molaire en soluté apporté $C = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et un volume V .

À 25 °C, la conductivité de la solution est :

$$\sigma = 6,20 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot m^{-1}.$$

Données : conductivités ioniques molaires à 25 °C :

- ion oxonium $H_3O^+(aq)$: $\lambda_1 = 35,0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$;
- ion propanoate $C_3H_5O_2^-(aq)$: $\lambda_2 = 3,58 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$.

Voir la fiche n° 12, p. 596.

Niveau 2

1. Calculer la concentration molaire $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ dans la solution à l'équilibre.
2. Déterminer la valeur de la constante d'acidité K_A associée au couple acide/base de l'acide propanoïque.

Niveau 1

1. a. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide propanoïque et l'eau et établir le tableau d'avancement.
b. En déduire une relation entre les concentrations molaires $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ et $[C_3H_5O_2^-]_{\text{éq}}$ à l'équilibre.
c. Exprimer la conductivité σ en fonction de la concentration $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ et des conductivités ioniques molaires λ_1 et λ_2 .
d. Calculer la concentration molaire $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ en $\text{mol} \cdot m^{-3}$ puis en $\text{mol} \cdot L^{-1}$.
2. a. Écrire l'expression de la constante d'acidité K_A .
b. Déduire, du tableau d'avancement, la valeur de la concentration $[C_3H_5O_2^-]_{\text{éq}}$ à l'équilibre.
c. Déterminer la valeur de la constante d'acidité K_A associée au couple acide/base de l'acide propanoïque.

1.a. Equation et tableau d'avancement

		$CH_3CH_2CO_2H(aq) + H_2O(l)$		=	$CH_3CH_2CO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$	
		Avancement				
EI	0	$n_0(CH_3CH_2CO_2H(aq))$	Excès		$n_0(CH_3CH_2CO_2^-(aq)) = 0$	$n_0(H_3O^+(aq)) = 0$
EC	x	$n(CH_3CH_2CO_2H(aq)) = n_0(CH_3CH_2CO_2H(aq)) - x$	Excès		$n(CH_3CH_2CO_2^-(aq)) = x$	$n(H_3O^+(aq)) = x$
EF	x_f	$n_f(CH_3CH_2CO_2H(aq)) = n_0(CH_3CH_2CO_2H(aq)) - x_f$	Excès		$n_f(CH_3CH_2CO_2^-(aq)) = x_f$	$n_f(H_3O^+(aq)) = x_f$

b. Relation à l'équilibre :

càd à x_f :

On a d'après le TA

$$n_f(CH_3CH_2CO_2^-(aq)) = x_f$$

et

$$n_f(H_3O^+(aq)) = x_f$$

d'où :

$$n_f(CH_3CH_2CO_2^-(aq)) = n_f(H_3O^+(aq))$$

et

$$[CH_3CH_2CO_2^-(aq)]_{\text{éq}} = [H_3O^+(aq)]_{\text{éq}}$$

c. Expression des conductivités

on a ici :

$$\sigma = \lambda_2 \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} + \lambda_1 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

Or d'après le TA,

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

donc :

$$\sigma = \lambda_2 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} + \lambda_1 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

$$\sigma = (\lambda_2 + \lambda_1) \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{\sigma}{\lambda_2 + \lambda_1}$$

d. Calcul de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = \frac{6,2 \cdot 10^{-3}}{35 \cdot 10^{-3} + 3,58 \cdot 10^{-3}} = 1,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2.a. Expression de K_A

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}}$$

2.b. Calcul de $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}$

On a

$$n_f(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}) = n_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}) - x_f$$

$$n_{\text{eq}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}) = n_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}) - n_{\text{eq}}(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})})$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}]_{\text{eq}} \cdot V = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}]_0 \cdot V - [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{eq}} \cdot V$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}]_{\text{eq}} = [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}]_0 - [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{eq}}$$

A.N.

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}]_{\text{eq}} = 2,0 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-4} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

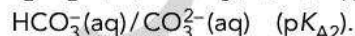
c. Calcul de K_A

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \cdot [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})}]_{\text{eq}}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-4} \cdot 1,6 \cdot 10^{-4}}{1,8 \cdot 10^{-3}} = 1,4 \cdot 10^{-5}$$

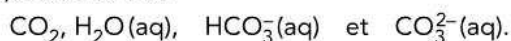
29 Dioxyde de carbone et pH de l'eau de mer

COMPÉTENCES Exploiter un graphe ; utiliser une relation.

Le dioxyde de carbone CO_2 est un gaz faiblement soluble dans l'eau. Les organismes marins respirent et rejettent donc du dioxyde de carbone. De plus, une partie du dioxyde de carbone atmosphérique se dissout dans l'eau de mer. La dissolution dans l'eau du dioxyde de carbone s'accompagne de la formation de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- (aq) qui appartient à deux couples acido-basiques :



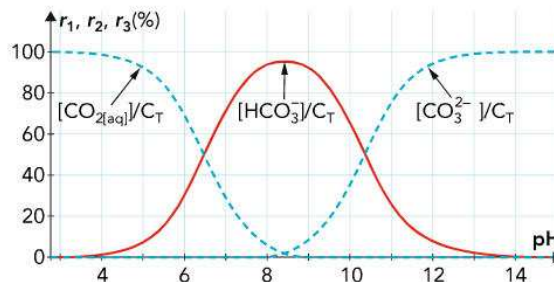
L'eau de mer contient donc, entre autres, les espèces chimiques suivantes :



1. Écrire l'équation de la réaction du dioxyde de carbone dissous avec l'eau, puis la relation entre pH et $\text{p}K_{\text{A}1}$.
2. Écrire l'équation de la réaction de l'ion hydrogénocarbonate avec l'eau, puis la relation entre pH et $\text{p}K_{\text{A}2}$.
3. Le graphe ci-après représente, à 25 °C, les variations de trois rapports en fonction du pH :

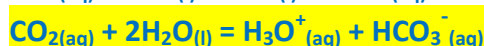
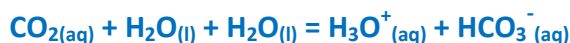
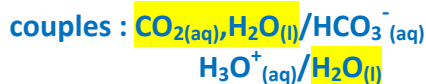
$$r_1 = \frac{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}{C_T}, \quad r_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_T} \quad \text{et} \quad r_3 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_T}$$

avec $C_T = [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ le carbone inorganique total.



- a. Utiliser le graphique pour déterminer les valeurs de $\text{p}K_{\text{A}1}$ et de $\text{p}K_{\text{A}2}$.
- b. Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}), \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ et $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$.
4. Le pH idéal de l'eau de mer est voisin de 8,2 à 25 °C. Or, l'augmentation du dioxyde de carbone atmosphérique provoque une diminution du pH de l'eau de mer qui pourrait être égal à 7,8 à la fin du XXI^e siècle. Quel est l'effet de cette « acidification des océans » sur les organismes marins qui construisent leur coquille ou leur squelette à partir du carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$?

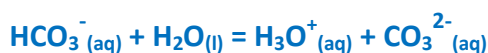
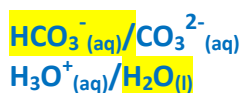
1. Equation entre $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ et l'eau



Relation entre pH et $\text{p}K_{\text{A}1}$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{l})]}$$

2 Equation entre $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ et l'eau



Relation entre pH et $\text{p}K_{\text{A}2}$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}2} + \log \frac{[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})]}{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]}$$

3.a. Valeur du pK_{A1}

$$pH = pK_{A1} + \log \frac{[HCO_3^-(aq)]}{[CO_2, H_2O(l)]}$$

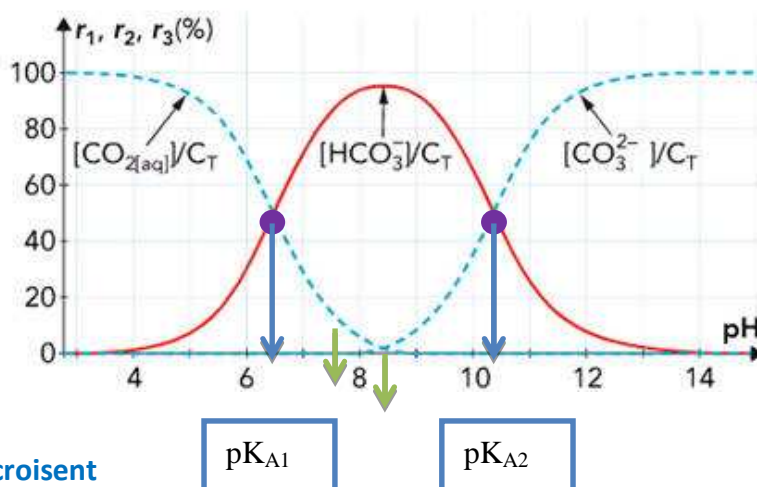
$$\text{si on a } [HCO_3^-(aq)] = [CO_2, H_2O(l)]$$

$$\text{alors } \frac{[HCO_3^-(aq)]}{[CO_2, H_2O(l)]} = 1$$

$$\text{et } \log \frac{[HCO_3^-(aq)]}{[CO_2, H_2O(l)]} = 0$$

$$\text{d'où : } pH = pK_{A1}$$

il faut donc regarder quand les courbes se croisent

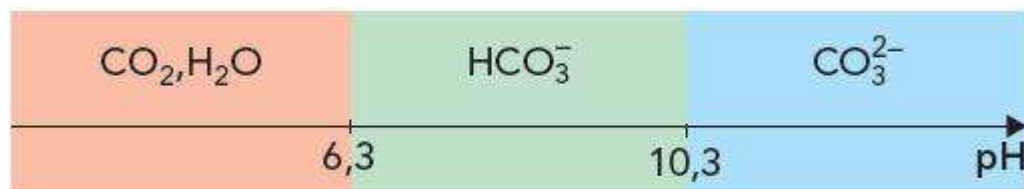


On trouve :

$$pH = pK_{A1} = 6,3$$

$$pH = pK_{A2} = 10,3$$

b. diagramme de prédominance



4. Si le pH diminue, la concentration en ions carbonate $CO_3^{2-}_{(aq)}$ va être encore plus faible qu'elle ne l'est déjà à $pH = 8,2$. Cette diminution du pH a pour conséquence que la réaction, inverse de celle dont l'équation est écrite en 2, est favorisée. Elle peut entraîner ainsi la dissolution des coquilles de ces organismes.

Retour sur l'ouverture du chapitre

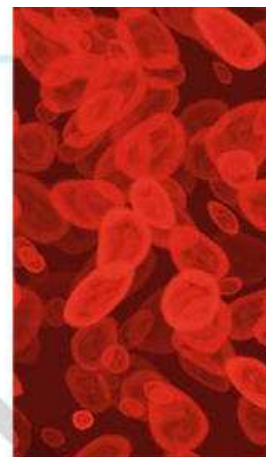
33 Bac pH du sang lors d'un effort

COMPÉTENCES Extraire et exploiter des informations; effectuer des calculs.

Métabolisme basal

L'énergie nécessaire pour le métabolisme basal de l'homme provient de la transformation, en milieu oxygéné, du glucose en dioxyde de carbone et eau. Le dioxyde de carbone est transporté par le sang jusqu'aux poumons où il est alors éliminé par ventilation.

Lors d'un effort physique intense, les besoins énergétiques des muscles augmentent : le métabolisme basal augmente ainsi que la ventilation. Lorsque la ventilation est insuffisante, il se forme, dans la cellule musculaire, de l'acide lactique qui, lorsqu'il passe dans le sang, provoque une diminution locale de son pH. Cette diminution du pH sanguin déclenche des ordres hypothalamiques qui vont amplifier la ventilation.



Régulation du pH du sang

Le sang est un liquide plasmatique qui peut être assimilé à une solution aqueuse ionique dont le pH, d'une valeur voisine de 7,4, est quasiment constant et ne peut subir que de très faibles fluctuations. Le maintien de la valeur du pH se fait par différents processus :

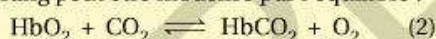
- l'un met en œuvre un ensemble d'espèces chimiques régulatrices dont notamment le couple acide / base $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ grâce à l'équilibre : $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ (1)
- le second est la respiration.

À une température de 37 °C, on donne :

- pH d'un sang artériel « normal » : 7,4;
- $\text{p}K_A(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,1$.

Hémoglobine et respiration

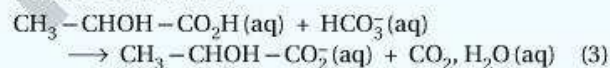
Pour éviter toute variation du pH du sang lors d'un effort physique, l'hémoglobine, contenue dans ce dernier, et la respiration interviennent pour éliminer l'excès de dioxyde de carbone. Le transport des gaz dissous dans le sang peut être modélisé par l'équilibre :



où Hb représente l'hémoglobine du sang.

Acide lactique et variation locale du pH sanguin en l'absence des processus de maintien

L'acide lactique a pour formule $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{H}$. Sa base conjuguée est l'ion lactate $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CO}_2^-$. Si l'effort physique est très intense et l'apport en dioxygène insuffisant, la combustion complète du glucose est impossible. Il se produit alors de l'acide lactique. Celui-ci s'accumule d'abord dans la cellule, puis passe la membrane cellulaire et se retrouve dans le sang. L'acide lactique réagit alors avec les ions hydrogénocarbonate selon la réaction acido-basique d'équation :



Avant l'effort, à 37 °C, les concentrations, dans le sang, des ions hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ et du dioxyde de carbone dissous $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ sont :

$$[\text{HCO}_3^-]_i = 2,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_i = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Après l'effort, et avant que ne se produise la réaction (3), la concentration, dans le sang, de l'acide lactique est $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3] = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Écrire l'expression de la constante d'acidité K_{A1} associée au couple régulateur de la réaction (1).

En déduire la relation entre le pH et le $\text{p}K_{A1}$ du couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$.

2. Calculer alors la valeur du rapport $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}$ dans le sang artériel normal.

3. Lors d'un effort physique, la concentration en dioxyde de carbone dissous dans le sang, au voisinage du muscle, augmente.

Comment devrait varier alors le pH du sang ?

4. En considérant la réaction (2), répondre qualitativement aux questions suivantes :

a. Au voisinage du muscle, la quantité de CO_2 dissoute dans le sang augmente. Dans quel sens évolue l'équilibre associé à la réaction (2) ?

b. Au voisinage du poumon la quantité de dioxygène O_2 dissoute dans le sang augmente. Dans quel sens évolue l'équilibre associé à la réaction (2) ?

c. Expliquer comment la respiration permet de maintenir constante la valeur du pH sanguin.

5. Définir un acide dans la théorie de Brønsted.

6. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide lactique et l'eau.

7. L'acide lactique est noté HA, sa base conjuguée A^- . On considère un volume $V = 100 \text{ mL}$ de sang « après effort » dans lequel se trouve la quantité $n_0 = 0,30 \text{ mmol}$ d'acide lactique.

Établir un tableau d'avancement pour la réaction (3) supposée totale.

8. Calculer les concentrations $[\text{HCO}_3^-]_f$ et $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_f$ dans le sang après effort.

9. En utilisant la relation établie à la question 1, calculer le pH local du sang après effort.

Conclure.

1. Expression de K_{A1}

Déduction de la relation entre pH et pKA

$$\log(K_{A1}) = \log\left(\frac{[H_3O^+]_{(aq)} \cdot [HCO_3^-]_{(aq)}}{[CO_2, H_2O]_{(l)}}\right)$$

$$-pK_{A1} = \log[H_3O^+]_{(aq)} + \log\left(\frac{[HCO_3^-]_{(aq)}}{[CO_2, H_2O]_{(l)}}\right)$$

$$-pK_{A1} = -pH + \log\left(\frac{[HCO_3^-]_{(aq)}}{[CO_2, H_2O]_{(l)}}\right)$$

$$pH = pK_{A1} + \log\left(\frac{[HCO_3^-]_{(aq)}}{[CO_2, H_2O]_{(l)}}\right)$$

2. Calcul de la valeur du rapport

$$\log\left(\frac{[HCO_3^-]_{(aq)}}{[CO_2, H_2O]_{(l)}}\right) = pH - pK_{A1}$$

$$\frac{[HCO_3^-]_{(aq)}}{[CO_2, H_2O]_{(l)}} = 10^{pH - pK_{A1}}$$

A.N.

$$\frac{[HCO_3^-]_{(aq)}}{[CO_2, H_2O]_{(l)}} = 10^{7,4 - 6,1} = 20$$

3. Si, au voisinage du muscle, la concentration en dioxyde de carbone dissous dans le sang augmente, le rapport précédent diminue, ce qui implique que le pH diminue. Le sang s'acidifie.

4.a. Si, au voisinage du muscle, la concentration du dioxyde de carbone dissous augmente, l'équilibre associé à la réaction (2) évolue dans le sens direct (vers la droite). En conséquence, le dioxyde de carbone excédentaire est consommé et fixé par l'hémoglobine qui a apporté le dioxygène vers le muscle.

b. Au voisinage du poumon, la concentration du dioxygène dissous dans le sang augmente. L'équilibre associé à la réaction (2) évolue dans le sens inverse (gauche). En conséquence, le dioxyde de carbone est libéré par l'hémoglobine qui fixe le dioxygène. Il est ensuite expiré par les poumons

c. En évacuant le dioxyde de carbone dissous produit par les cellules (qui est responsable de la diminution de pH du sang), la respiration permet de réguler cette valeur du pH et de la maintenir dans le domaine de valeurs compatible avec la vie.

5. Dans la théorie de Brönsted, un acide est une espèce chimique capable de céder au moins un proton H^+ (ou ion hydrogène).

6. Réaction entre l'acide lactique et l'eau

Les couples mis en jeu sont :



7. Tableau d'avancement

	$HA_{(aq)}$	$+ HCO_3^-_{(aq)}$	=	$A^-_{(aq)}$	$+ CO_2, H_2O_{(l)}$
EI $x = 0$	$n_0(HA_{(aq)}) = 3 \cdot 10^{-4}$	$n_0(HCO_3^-_{(aq)}) = 2,7 \cdot 10^{-3}$		$n_0(A^-_{(aq)}) = 0$	$n_0(CO_2, H_2O_{(l)}) = 1,4 \cdot 10^{-4}$
EC x	$n(HA_{(aq)}) = 3 \cdot 10^{-4} - x$	$n(HCO_3^-_{(aq)}) = 2,7 \cdot 10^{-3} - x$		$n(A^-_{(aq)}) = x$	$n(CO_2, H_2O_{(l)}) = 1,4 \cdot 10^{-4} + x$
EF x_f	$n_f(HA_{(aq)}) = 3 \cdot 10^{-4} - x_f$	$n_f(HCO_3^-_{(aq)}) = 2,7 \cdot 10^{-3} - x_f$		$n_f(A^-_{(aq)}) = x_f$	$n_f(CO_2, H_2O_{(l)}) = 1,4 \cdot 10^{-4} + x_f$

Calcul de $n_0(HCO_3^-_{(aq)})$

$$n_0(HCO_3^-_{(aq)}) = [HCO_3^-_{(aq)}]_i \cdot V = 2,7 \cdot 10^{-2} \cdot 0,100 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Calcul de $n_0(AH_{(aq)})$

$$n_0(HA_{(aq)}) = 0,30 \cdot 10^{-3} \text{ mol. (donné dans l'énoncé, après l'effort)}$$

Calcul de $n_0(CO_2, H_2O_{(l)})$

$$n_0(CO_2, H_2O_{(l)}) = [CO_2, H_2O_{(l)}]_i \cdot V = 1,4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,100 = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

Calcul de x_{\max} :

- pour $HA_{(aq)}$:

$$n_0(HA_{(aq)}) - x_f = 0$$

$$3,0 \cdot 10^{-4} - x_f = 0$$

$$x_f = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

- pour $HCO_3^-_{(aq)}$:

$$n_0(HCO_3^-_{(aq)}) - x_f = 0$$

$$2,7 \cdot 10^{-3} - x_f = 0$$

$$x_f = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Conclusion :

On a $x_f = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$

et le réactif en défaut c'est $HA_{(aq)}$

8. Calcul de $[\text{HCO}_3^-]_{(\text{aq})}$:

$$n_f(\text{HCO}_3^-)_{(\text{aq})} = 2,7 \cdot 10^{-3} - x_f = 2,7 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^{-4} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

Calcul de $[\text{HCO}_3^-]_{(\text{aq})}$:

$$[\text{HCO}_3^-]_{(\text{aq})} = \frac{n_f(\text{HCO}_3^-)_{(\text{aq})}}{V} = \frac{2,4 \cdot 10^{-3}}{0,100} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Calcul de $n_f(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(l)})$

$$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(l)}]_f = \frac{n_f(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(l)})}{V} = \frac{1,4 \cdot 10^{-4} + x_f}{V} = \frac{1,4 \cdot 10^{-4} + 3,0 \cdot 10^{-4}}{0,100} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

9. Calcul du pH :

$$\text{pH} = \text{pK}_{A1} + \log\left(\frac{[\text{HCO}_3^-]_{(\text{aq})}_f}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(l)}]_f}\right)$$

$$\text{pH} = 6,1 + \log\left(\frac{2,4 \cdot 10^{-2}}{4,4 \cdot 10^{-3}}\right) = 6,8$$