

## Ch.13 Réaction chimique par échange de proton

## AUTRES EXERCICES DU LIVRE : ENONCES

## Pour aller plus loin

## Exercice p : 343 n° 27. Diagramme de distribution d'un indicateur coloré

Compétences : Exploiter un graphique; expliquer une démarche.

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acido-basique noté HInd / Ind<sup>-</sup>, dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes. On considère une solution aqueuse de bleu de bromophénol, indicateur coloré acido-basique, de concentration molaire en soluté apporté  $C = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La teinte de la forme acide HInd est jaune, celle de la forme basique Ind<sup>-</sup> est bleue. Une étude expérimentale permet de tracer le diagramme de distribution des formes acide et basique de l'indicateur coloré. Ce diagramme indique les pourcentages des formes HInd et Ind<sup>-</sup> en fonction du pH :

1. Identifier le graphe correspondant à la forme acide HInd et celui qui correspond à la forme basique Ind<sup>-</sup>.

2. En justifiant la démarche, déterminer, à partir du graphe, le  $\text{pK}_A$  du couple acido-basique HInd/Ind<sup>-</sup> associé à l'indicateur coloré.

3. Tracer le diagramme de prédominance du couple

4. Quelle est la teinte de l'indicateur coloré dans une solution où le pH prend successivement les valeurs 2 ; 4 puis 9.

5. Exprimer les pourcentages  $P(\text{HInd})$  et  $P(\text{Ind}^-)$  en fonction de  $C$ , [HInd] et [Ind<sup>-</sup>].

6. En déduire les valeurs des concentrations [HInd] et de la solution aqueuse vaut 3,5.

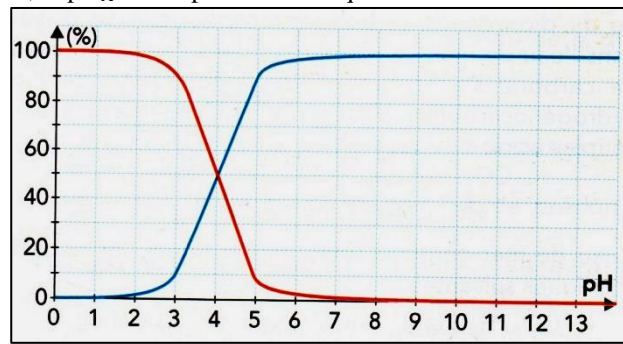
7. On admet que l'indicateur coloré prend :

– sa teinte acide, donnée par HInd, si  $\frac{[\text{HInd}^-]}{[\text{HInd}]} < \frac{1}{10}$

– sa teinte basique, donnée par [Ind<sup>-</sup>] si  $\frac{[\text{HInd}^-]}{[\text{HInd}]} > 10$

– sa teinte sensible si  $\frac{1}{10} < \frac{[\text{HInd}^-]}{[\text{HInd}]} < 10$ .

Pour quel domaine de pH l'indicateur coloré prend-il sa teinte acide? sa teinte basique? sa teinte sensible?

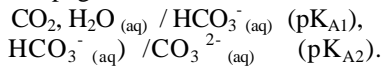


HInd/Ind<sup>-</sup>.  
solution où le pH  
fonction de  $C$ ,  
[Ind<sup>-</sup>] lorsque le pH  
 $\frac{1}{10}$   
10

## Exercice p : 343 n° 29. Dioxyde de carbone et pH de l'eau de mer

Compétences : Exploiter un graphe; utiliser une relation.

Le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  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 hydrogénéocarbonate  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  qui appartient à deux couples acido-basiques :



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

$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}, \text{HCO}_3^-(\text{aq})$  et  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ .

1. Écrire l'équation de la réaction du dioxyde de carbone dissous avec l'eau, puis la relation entre pH et  $\text{pK}_{A1}$ .

2. Écrire l'équation de la réaction de l'ion hydrogénéocarbonate avec l'eau, puis la relation entre pH et  $\text{pK}_{A2}$ .

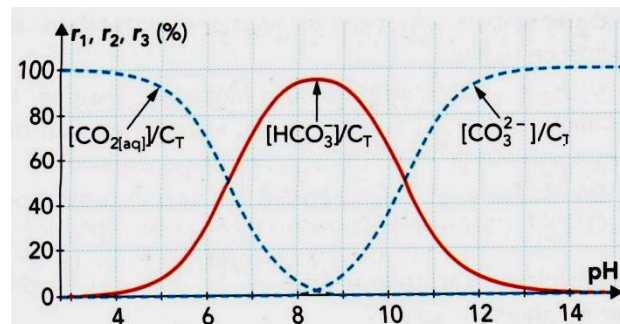
$$r_1 = \frac{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}{C_T}, \quad r_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_T} \quad \text{et} \quad r_3 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_T}$$

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

3. Le graphe ci-après représente, à 25 °C, les variations en fonction du pH :

a. Utiliser le graphique pour déterminer les valeurs de  
b. Placer sur un diagramme les domaines de 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. du dioxyde de carbone atmosphérique provoque une de l'eau de mer qui pourrait être égal à 7,8 à la fin Quel est l'effet de cette « acidification des océans » sur marins qui construisent leur coquille ou leur squelette à partir du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  ?



de trois rapports

$\text{pK}_{A1}$  et de  $\text{pK}_{A2}$ .  
prédominance des

Or, l'augmentation  
diminution du pH  
du XXI<sup>ème</sup> siècle.  
les organismes

**Ch.13 Réaction chimique par échange de proton****AUTRES EXERCICES DU LIVRE : ENONCES****Exercice p : 343 n° 30. Leucine**Compétences : **Trouver des informations; argumenter.**

An  $\alpha$ -amino acid is a molecule containing an amino and a carboxylic acid functional groups, the amino group is attached to the carbon immediately adjacent to the carboxylic acid group. Acid group ( — CO<sub>2</sub>H) can lose a proton to become negative carboxylate group ( — CO<sub>2</sub><sup>-</sup>), Amino group ( -NH<sub>2</sub>) can gain a proton to become positive  $\alpha$ -ammonium group ( -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). So, an  $\alpha$ -amino acid exists in aqueous solution in the form of an amphion. Leucine is the most common amino acid in human proteins. It's an essential  $\alpha$ -amino acid whose systematic name is 2-amino-4-methylpentanoic acid. Leucine is used in the *limer*, *adipose tissue*, and muscle tissue. It's also a food additive, E 641, used as a flavor enhancer.

Vocabulaire : *liver* : foie; *adipose tissue* : tissus adipeux; *enhancer* : exhausteur.

1. What is an essential  $\alpha$ -amino acid?
2. Write the chemical formula of leucine.
3. Deduce the formulas of : a. amphion of leucine ; b. cationic form of leucine ; c. anionic form of leucine.
4. Write the two acid-base pairs.
5. Data : cation/amphion  $pK_{A1} = 2,33$ ; amphion/anion  $pK_{A2} = 9,74$ .  
Establish the pattern predominance of leucine.
6. Justify that there is an asymmetric carbon atom in leucine.
7. Write configurational stereoisomers of leucine.

**Exercice p.345 n°31 BAC. L'eau distillée et son pH**

Compétences : Mobiliser ses connaissances; effectuer des calculs; exploiter un diagramme.

**A. pH de l'eau pure à 25 °C**

1. Écrire l'équation d'autoprotolyse de l'eau.
2. Écrire l'expression du produit ionique de l'eau,  $K_e$ . À 25 °C, des mesures de conductivité électrique montrent que pour de l'eau pure :  $[H_3O^+]_{\text{éq}} = [HO^-]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ .
3. Calculer la valeur de  $K_e$  à 25 °C. En déduire la valeur du pH de l'eau pure à 25 °C.

**B. Eau distillée laissée à l'air libre**

De l'eau fraîchement distillée dans le distillateur ci-dessous et laissée quelque temps à l'air libre dans un bécher, à 25 °C, voit son pH diminuer puis se stabiliser à la valeur 5,7.

La dissolution, lente et progressive, dans l'eau distillée du dioxyde de carbone présent dans l'air permet d'expliquer cette diminution du pH.

Un équilibre s'établit entre le dioxyde de carbone présent dans l'air et celui qui est dissous dans l'eau distillée noté CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>(aq)</sub>.

Il peut donc réagir avec l'eau selon une réaction d'équation :  $CO_2, H_2O_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$

4.Écrire les couples acido-basiques mis en jeu.

5. Exprimer la constante d'acidité  $K_A$  associée à l'équation précédente :

$$pH = pK_A + \log \left( \frac{[HCO_3^-]_{\text{éq}}}{[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}} \right)$$

6. Sachant que  $pK_A = 6,4$ , calculer la valeur du quotient  $\frac{[HCO_3^-]_{\text{éq}}}{[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}}$  pour de l'eau distillée de pH = 5,7.

Quelle espèce prédomine dans cette eau distillée?

7. Tracer le diagramme de prédominance des espèces CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>(aq)</sub> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq).

8. On note V le volume considéré d'eau distillée et C la concentration molaire apportée en dioxyde de carbone de l'eau distillée. Établir et compléter littéralement le tableau d'avancement de la réaction entre le dioxyde de carbone dissous et l'eau.

9. Quelle est la relation entre  $[HCO_3^-]_{\text{éq}}$  et  $[H_3O^+]_{\text{éq}}$  ? En déduire la valeur de  $[HCO_3^-]_{\text{éq}}$ .

10. Déterminer la valeur de  $[CO_2, H_2O]_{\text{éq}}$ .

11. En déduire la valeur de la concentration C.

**Exercice p.345 n°32 Un pas vers l'enseignement supérieur. Point isoélectrique de la glycine**

Compétences : Reasonner; argumenter; expliquer une démarche.

La glycine est l'acide  $\alpha$ -aminé le plus simple. Le modèle moléculaire de la glycine est représenté ci-contre.

Dans un volume  $V = 1,00 \text{ L}$  d'eau, on dissout 1,50 g de glycine. Par addition de solutions concentrées d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium, on peut faire varier le pH de la solution sans modifier notablement son volume.

La glycine est caractérisée par deux  $pK_A$  :  $pK_{A1} = 2,4$  et  $pK_{A2} = 9,8$ .

1. a. Écrire les formules semi-développée et topologique de la glycine.

b. Cette molécule comporte-t-elle un atome de carbone asymétrique? Si oui, représenter ses stéréoisomères.

c. Reprendre les questions 1.a et 1.b pour l'alanine de formule  $H_2N-CH(CH_3)-CO_2H$ .

2. Écrire la formule semi-développée de l'amphion associé à la glycine en solution aqueuse.

3. L'amphion est un ampholyte : écrire la formule des couples acide/base auquel il appartient.

4. Tracer le diagramme de prédominance de la glycine. On note respectivement :  $AH_2^+$  le cation,  $AH^\pm$  l'amphion et  $A^-$  l'anion, associés à la glycine.

5. Soit C la concentration en soluté apporté de la glycine. Justifier que pour tout pH :  $C = [AH_2^+] + [AH^\pm] + [A^-]$

6. On fixe successivement le pH de la solution à 1,0; 8,0; 11,0.

a. Placer ces valeurs sur le diagramme de prédominance.

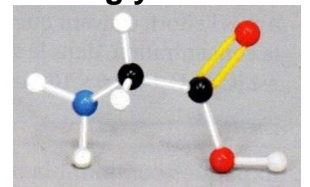
b. Calculer la concentration de l'espèce prédominante en indiquant, dans chaque cas, l'espèce négligée.

7. Établir l'expression littérale du produit  $K_{A1} K_{A2}$ .

8. Le point isoélectrique d'un acide  $\alpha$ -aminé correspond à une solution dont le pH est :  $pH = \frac{1}{2} (pK_{A1} + pK_{A2})$

À quelle condition obtient-on cette relation à partir de l'expression du produit  $K_{A1}, K_{A2}$ ?

9. En déduire la valeur du pH du point isoélectrique de la glycine.



## EXERCICES Ch.13 Réaction chimique par échange de proton

### Énoncé :

#### Retour sur l'ouverture du chapitre.

### Exercice p.346 n°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 :

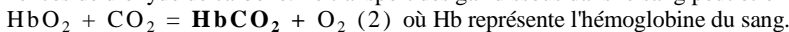
- l'un met en œuvre un ensemble d'espèces chimiques régulatrices dont notamment le couple acide / base  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$  grâce à l'équilibre :  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq})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

À une température de 37 °C, on donne :

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

#### 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 :



#### 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 :

$$[\text{HCO}_3^-]_i = 2,7 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}; \quad [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_i = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

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  $\text{pK}_{A1}$  du couple  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ .
2. Calculer alors la valeur du rapport  $\frac{[\text{HCO}_3^-(\text{aq})]}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{O}_2$  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 Brönsted.
6. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide lactique et l'eau.
7. L'acide lactique est noté HA, sa base conjuguée  $\text{A}^-$ . 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.

## EXERCICES Ch.13 Réaction chimique par échange de proton

### Énoncé :

#### **Exercice p.347 n°34 BAC. Étude du pH d'un mélange**

Le pH d'une solution aqueuse d'acide nitreux,  $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$ , de concentration en soluté apporté  $C_1 = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , a pour valeur  $\text{pH}_1 = 2,0$ . Le pH d'une solution aqueuse de méthanoate de sodium,  $\text{HCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{Na}^+_{(\text{aq})}$ , de concentration en soluté apporté  $C_2 = 0,40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , a pour valeur  $\text{pH}_2 = 8,7$ . On mélange un même volume  $V = 200 \text{ mL}$  de chacune des deux solutions précédentes.

On note  $n_1$  et  $n_2$  respectivement les quantités d'acide nitreux et de méthanoate de sodium introduites dans le mélange réactionnel.

Le système chimique atteint rapidement un état d'équilibre caractérisé par l'avancement final  $x_f = 3,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .

On cherche la valeur du pH du mélange des deux solutions de pH connus.

Données à 25 °C :  $\text{p}K_{A1}(\text{HNO}_2/\text{NO}_2) = 3,3$ ;  $\text{p}K_{A2}(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$ .

*Questions à se poser à la lecture de l'énoncé*

- Quels sont les couples acide/base mis en jeu?
- À quelle grandeur le pH permet-il d'accéder?
- Comment calculer les quantités initiales des réactifs?
- Comment exploiter la valeur de l'avancement final?
- Comment relier le pH au  $\text{p}K_A$ ?

#### **A. Étude des deux solutions**

- 1.a. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'eau.
  - b. Donner l'expression de la constante d'acidité associée au couple de l'acide nitreux.
2. Écrire l'équation de la réaction entre l'ion méthanoate et l'eau.
3. a. Sur un axe horizontal de pH, placer les domaines de prédominance des deux couples acide/base mis en jeu.
  - b. Préciser l'espèce prédominante dans chacune des deux solutions précédentes.

#### **B. Étude du mélange des deux solutions**

4. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'ion méthanoate.
- 5.a. Calculer les quantités initiales  $n_1$  et  $n_2$  des réactifs.
  - b. Établir le tableau d'avancement de la réaction.
6. Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes à l'équilibre.
7. Vérifier que la valeur du pH du mélange est proche de  $\text{pH}_3 = 4,0$ .