

### **Exercice 8 Détermination du pKa (D'après BTS BT 2005)**

1. On mesure le pH d'une solution de chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de concentration molaire volumique  $c = 0,25 \text{ mol/L}$ . Sa valeur est 4,9 à 25°C.
  - 1.1 Ecrire l'équation de la réaction de dissociation de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans l'eau puis l'équation du couple acide base  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ .
  - 1.2 Déterminer la valeur du  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  en négligeant la dissociation de l'eau.
  - 1.3 Vérifier que la dissociation de l'eau est bien négligeable. Que peut-on dire de la dissociation de  $\text{NH}_4^+$  dans le cas présent ?
2. On prépare une solution S en mélangeant 100 mL de solution de chlorure d'ammonium de concentration  $C_a = 0,25 \text{ mol/L}$  et 100 mL de solution d'ammoniac de concentration  $c_b = 0,25 \text{ mol/L}$ . Le pH de la solution S est 9,2.
  - 2.1 Comment nomme-t-on cette solution ? Quelles sont ses propriétés ?
  - 2.2 Déterminer la valeur du  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ . On négligera la dissociation de  $\text{NH}_4^+$  et la protonation de  $\text{NH}_3$ .
3. On dispose d'une solution du complexe  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  de concentration molaire volumique  $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ .
  - 3.1 Nommer ce complexe.
  - 3.2 Donner sa géométrie.
  - 3.3 Ecrire l'équation de réaction de formation de ce complexe.
  - 3.4 Exprimer sa constante de formation.
4. On ajoute à la solution précédente, une solution d'acide nitrique concentrée jusqu'à ce que 99% du complexe ait disparu. Le pH de la solution obtenue est égal à 6,00. On négligera les variations de volume liée à l'ajout d'acide nitrique. La dissociation du complexe est négligeable avant ajout d'acide nitrique et la dissociation de  $\text{NH}_4^+$  est également négligeable.
  - 4.1 Ecrire l'équation de cette réaction.
  - 4.2 Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction et la calculer.
  - 4.3 En déduire la valeur du  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ .

**Données : A 25 °C :  $\text{pK}_e = 14$  ;  $\text{pK}_D(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 7,2$ .**