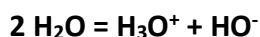


## Fiche 4 :

## Les acides et les bases en milieu aqueux

## Exercice 1

1) L'eau parfaitement pure présente tout de même une faible conductivité électrique, car elle contient des ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et hydroxyde  $\text{HO}^-$  qui proviennent de l'autoprotolyse de l'eau :



2) Produit ionique  $K_e$  de l'eau : Le produit ionique de l'eau est la constante d'équilibre associée à la réaction d'autoprotolyse de l'eau  $2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$

$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]$  ; cette constante dépend de la température

3) A  $25^\circ\text{C}$  :  $K_e = 10^{-14}$

4) A  $37^\circ\text{C}$ , le  $pK_e$  de l'eau vaut 13,6

4.1. Produit ionique  $K_e$  de l'eau à  $37^\circ\text{C}$  :  $K_e = 10^{-pK_e} = 10^{-13,6} = 2,5 \cdot 10^{-14}$

4.2. pH d'un milieu neutre à  $37^\circ\text{C}$  :  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 2,5 \cdot 10^{-14}$

Si le milieu est neutre on a  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 2,5 \cdot 10^{-14}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{2,5 \cdot 10^{-14}} = 1,58 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,58 \cdot 10^{-7}) = 6,8$$

4.3. Une solution à  $37^\circ\text{C}$  a un pH de 3 : concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  dans la solution

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{2,5 \cdot 10^{-14}}{10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

## Exercice 2

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14} ; \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] ; [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

| Solutions                | A                                       | B                                       | C                                       | D                                      |
|--------------------------|---|---|---|--|
| $[\text{H}_3\text{O}^+]$ | $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  | $2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$               | $6,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ | $1,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| $[\text{HO}^-]$          | $2,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ | $4,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ | $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  | $5,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| pH                       | 3,3                                     | 2,6                                     | 10,2                                    | 8,7                                    |

| Solutions                | E                                       | F                                       | G                                       | H                                       |
|--------------------------|---|---|---|---|
| $[\text{H}_3\text{O}^+]$ | $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  | $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  | $3,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ | $5,0 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ |
| $[\text{HO}^-]$          | $3,2 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ | $7,9 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ | $3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  | $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  |
| pH                       | 2,5                                     | 3,9                                     | 9,5                                     | 10,3                                    |

### Exercice 3

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V_{\text{solution}}} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{0,25} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \rightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,6 \cdot 10^{-3}) = 2,8$$

### Exercice 4

1) Une solution d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  de concentration apportée  $C = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  a un pH de 2,7 à 25°C

Concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  dans la solution

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,7} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14} \rightarrow [\text{HO}^-] = \frac{10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 5,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

L'acide nitrique, acide fort ou faible ?

Le coefficient de dissociation de l'acide :  $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 1 \rightarrow$  l'acide est fort

2) À partir de cette solution, on souhaite préparer 25 ml d'une solution d'acide nitrique de concentration  $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

Protocole expérimental de cette préparation :

Pour passer d'une solution de concentration  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  à une solution de concentration  $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , on effectue une dilution par 4 ( $\frac{2 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-4}} = 4$ ) ; Si on veut obtenir 100 mL de la solution diluée, il faut utiliser 25 mL de la solution concentrée

pH de la solution obtenue : l'acide est fort  $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = 1 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(5 \cdot 10^{-4}) = 3,3$$

### Exercice 5

Le coefficient de dissociation de l'acide :  $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-3}}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 0,02 = 2\% \rightarrow$  l'acide

éthanoïque est un acide faible

## Exercice 6

L'aspirine contient de l'acide acétylsalicylique, de formule  $C_9H_8O_4$ .

On dissout un comprimé de **500 mg** dans **200 mL** d'eau ; la solution a un pH de **2,7**

$$\text{Concentration molaire de la solution : } C = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}} \times V_{\text{solution}}} = \frac{0,5}{180 \times 0,2} = \mathbf{1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$\text{Concentration des ions } H_3O^+ : [H_3O^+] = 10^{-2,7} = \mathbf{2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$\text{Que peut-on déduire de ces 2 concentrations ? } \alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{1,4 \cdot 10^{-2}} = \mathbf{0,14 = 14\%}$$

↳ **L'acide acétylsalicylique est un acide faible**

## Exercice 7

La vitamine C est de l'acide ascorbique de formule  $C_6H_8O_6$ .

On dissout un comprimé contenant **0,35 g** d'acide ascorbique dans **200 mL** d'eau ; on obtient une solution de **pH 3**

$$\text{Concentration molaire de la solution : } C = \frac{m_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}} \times V_{\text{solution}}} = \frac{0,35}{176 \times 0,2} = \mathbf{9,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$\text{Coefficient de dissociation de l'acide : } \alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_0} = \frac{10^{-\text{pH}}}{9,9 \cdot 10^{-3}} = \frac{10^{-3}}{9,9 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{0,1 \ll 1}$$

**L'acide ascorbique est un acide faible**

## Exercice 8

**1)** L'acide chlorhydrique ( $H_3O^+$ ,  $Cl^-$ ) est une solution d'acide fort

pH de la solution de concentration  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\text{Solution d'acide fort donc } \alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} = 1 \rightarrow [H_3O^+] = C$$

$$\text{pH} = -\log[H_3O^+] = -\log C = -\log(2,5 \cdot 10^{-3}) = \mathbf{2,6}$$

Concentration d'une solution d'acide chlorhydrique de pH= 3,5.

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,5} = \mathbf{3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$\text{Solution d'acide fort donc } \alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} = 1 \rightarrow [H_3O^+] = C = \mathbf{3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$$

**2)** L'hydroxyde de potassium est une base forte ; on dispose d'une solution d'hydroxyde de potassium de concentration  $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

$$\text{pH de la solution : } \text{pH} = 14 + \log C = 14 + \log 2 \cdot 10^{-2} = \mathbf{12,3}$$

## Exercice 9

Demi-équation acido-basique associée à chaque couple

|   |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|
| $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$                | $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$                | $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$                | $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$                | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3/\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$                |
| $\text{H}_2\text{O} = \text{HO}^- + \text{H}^+$ | $\text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ | $\text{NH}_4^+ = \text{NH}_3 + \text{H}^+$ | $\text{NH}_3 = \text{NH}_2^- + \text{H}^+$ | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^- + \text{H}^+$ |

Couples acide/base

|  |   |  |                                   |   |
|--|---|--|-----------------------------------|---|
| $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$       | $\text{HNO}_3/\text{NO}_3^-$                      | $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$                               | $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$       | $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ |
| $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-$ | $\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ | $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$         |
| $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ | $\text{H}_2\text{PO}_4/\text{HPO}_4^-$            | $\text{H}_3\text{PO}_4^-/\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$           |                                   |   |

## Exercice 10

**1) protocole permettant de préparer la solution S2 à partir de la solution S1**

**On prélève 10 mL de la solution S1 à l'aide d'une pipette jaugée**

**On verse le prélèvement dans une fiole jaugée de 100,0 mL que l'on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge**

**Concentration C<sub>2</sub> en acide méthanoïque de la solution S<sub>2</sub> : C<sub>2</sub> = 1,00.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>**

**2) équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau :  $\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$**

**3) coefficient de dissociation de l'acide méthanoïque dans chacune des solutions  $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_0}$**

Pour la solution S1 :  $\alpha = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_0} = \frac{10^{-2,9}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = \mathbf{0,126 = 12,6\%}$

Pour la solution S2 :  $\alpha = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_0} = \frac{10^{-3,4}}{1,0 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{0,398 = 39,8\%}$

**4) conclusion : Plus un acide est dilué, plus le coefficient de dissociation est grand**

### Exercice 11

| Solution  | S1  | S2  | S3   |
|---|---|---|--|
| C   | $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$                  | $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$                  | $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$                   |
| pH  | 3,4   | 3,6   | 3,9  |
| Coefficient de dissociation<br>$\alpha = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_0} =$ | $\alpha = \frac{10^{-3,4}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 4,0 \%$ | $\alpha = \frac{10^{-3,6}}{4,1 \cdot 10^{-3}} = 6,1 \%$ | $\alpha = \frac{10^{-3,9}}{1,1 \cdot 10^{-3}} = 11,4 \%$ |

**Le coefficient de dissociation de l'acide augmente avec la dilution**

### Exercice 12

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_0} = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_0}$$

|   |  |
|---|--|
| Solution d'acide perchlorique $\text{HClO}_4$               | Solution d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ |
| pH = 2,6  | pH = 3,4   |
| $\alpha = \frac{10^{-2,6}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 1 = 100 \%$ | $\alpha = \frac{10^{-3,4}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 0,159 = 15,9 \%$     |

**L'acide perchlorique est un acide fort et l'acide benzoïque est un acide faible**

### Exercice 13

**1) réaction de l'acide ascorbique avec l'eau**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^- + \text{H}_3\text{O}^+$

**2) Expression de la constante d'acidité du couple :**  $K_A = \frac{[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]}$

**3) pKa du couple :**  $\text{pK}_A = -\log K_A = -\log(8,91 \cdot 10^{-5}) = 4,05$

**4) Le pH dans le verre après dissolution du comprimé est égal à 4,05.**

Espèce prédominante du couple dans la solution :  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$

Si  $\text{pH} = \text{pK}_A$  alors  $\log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} = 0 \rightarrow \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} = 1 \rightarrow [\text{A}^-]_{\text{eq}} = [\text{AH}]_{\text{eq}}$

Aucune des deux espèces n'est prédominante, on est situé à la frontière.

5) Espèce prédominante : Si  $\text{pH} < 1 \Rightarrow [\text{A}^-]$  prédomine devant  $[\text{AH}]$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \rightarrow 1 = 4,05 + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \rightarrow \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} = -3,05 \rightarrow \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} = 10^{-3,05} = 8,9 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{8,9 \cdot 10^{-4}} = [\text{AH}]_{\text{eq}} \rightarrow [\text{AH}]_{\text{eq}} = 1124 \times [\text{A}^-]_{\text{eq}}$$

### Exercice 14

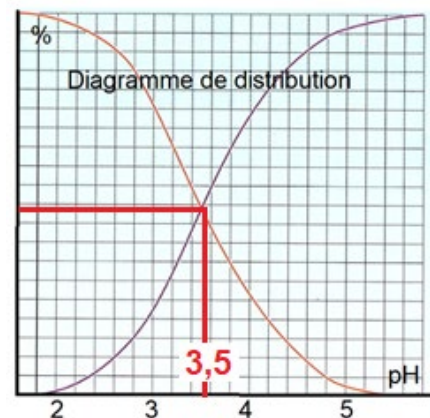
1) réaction de l'aspirine avec l'eau  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$

2) Expression de la constante d'acidité du couple

$$K_A = \frac{[\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4]}$$

3) valeur du  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{AH}/\text{A}^-$  de l'aspirine : on a  $\text{pH} = \text{pK}_a = 3,5$  lorsque  $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$

4) Dans l'estomac où le suc gastrique a un  $\text{pH}$  de 1,5 :  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$  est majoritaire



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \rightarrow 1,5 = 3,5 + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \rightarrow \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} = -2 \rightarrow \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} = 10^{-2} = 0,01$$

$$[\text{AH}]_{\text{eq}} = 100 \times [\text{A}^-]_{\text{eq}}$$

5) Au niveau du duodénum, soit à  $\text{pH} = 6$  :  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-$  est majoritaire

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \rightarrow 6 = 3,5 + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \rightarrow \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} = 2,5 \rightarrow \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} = 10^{2,5} = 316$$

$$[\text{A}^-]_{\text{eq}} = 316 \times [\text{AH}]_{\text{eq}}$$

### Exercice 15

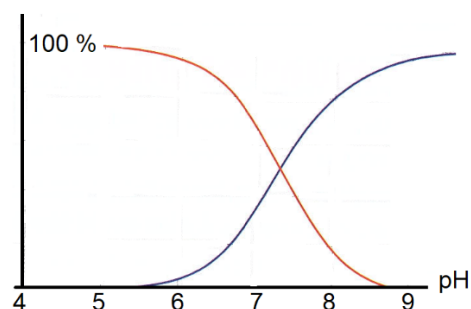
L'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{ClO}^-$ ), désinfectant utilisé dans les piscines, appartient au couple  $\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$

On donne le diagramme de distribution des espèces chimiques acide et basique de ce couple à  $25^\circ\text{C}$

1) Les courbes représentent la proportion des 2 formes acide et basique du couple acide-base en fonction du  $\text{pH}$

2) Graphiquement, on trouve le  $\text{pK}_a$  lorsque  $[\text{HClO}] = [\text{ClO}^-]$

$\Rightarrow \text{pK}_a = 7,5$



3) constante d'acidité du couple :  $K_A = \frac{[\text{ClO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]}$

4) A 8,3, l'espèce dominante est la forme basique du couple : l'ion hypochlorite  $\text{ClO}^-$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HClO}]_{\text{eq}}} \rightarrow 8,3 = 7,5 + \log \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HClO}]_{\text{eq}}} \rightarrow \log \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HClO}]_{\text{eq}}} = 0,8 \rightarrow \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HClO}]_{\text{eq}}} = 10^{0,8} = 6,3$$

$$[\text{ClO}^-]_{\text{eq}} = 6,3 \times [\text{HClO}]_{\text{eq}}$$

### EX16

1) couples acido-basiques issus de l'acide citrique

3 couples  $\text{H}_3\text{A}/\text{H}_2\text{A}^-$  ;  $\text{H}_2\text{A}^-/\text{HA}^{2-}$  ;  $\text{HA}^{2-}/\text{A}^{3-}$

2) Identification des courbes.

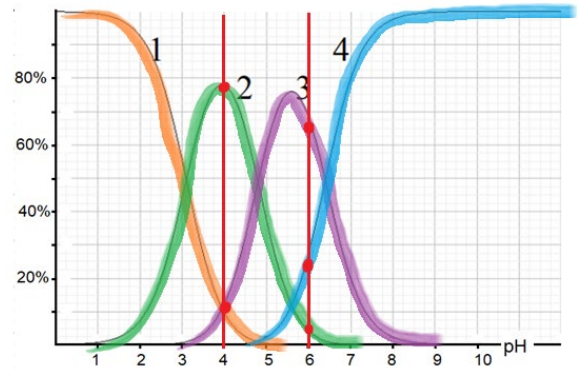
La courbe 1 donne la proportion d'acide citrique  $\text{H}_3\text{A}$

La courbe 2 donne la proportion de  $\text{H}_2\text{A}^-$

La courbe 3 donne la proportion de  $\text{HA}^{2-}$

La courbe 4 donne la proportion de  $\text{A}^{3-}$

3) En déduire les constantes  $\text{pK}_{a_i}$  et  $\text{K}_{a_i}$  relatives aux trois couples mis en jeu ( $i = 1,2,3$ ).



| couples | $\text{H}_3\text{A}/\text{H}_2\text{A}^-$ | $\text{H}_2\text{A}^-/\text{HA}^{2-}$ | $\text{HA}^{2-}/\text{A}^{3-}$  |
|---------|---|---------------------------------------|---------------------------------|
| pKa     | 3,1                                       | 4,8                                   | 6,4                             |
| Ka      | $10^{-3,1} = 7,9 \cdot 10^{-4}$           | $10^{-4,8} = 1,6 \cdot 10^{-5}$       | $10^{-6,4} = 4,0 \cdot 10^{-7}$ |

4) Espèces présentes dans une solution de pH = 4

$[\text{H}_3\text{A}]$  10% ;  $[\text{HA}^{2-}]$  10% ;  $[\text{H}_2\text{A}^-]$  80%

Espèces présentes dans une solution de pH = 6

$[\text{H}_2\text{A}^-]$  5% ;  $[\text{A}^{3-}]$  25% ;  $[\text{HA}^{2-}]$  70%

