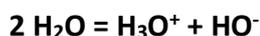


Fiche 4 :

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 H_3O^+ et hydroxyde 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°C : $K_e = 10^{-14}$

4) A 37°C, le p K_e de l'eau vaut 13,6

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

4.2. pH d'un milieu neutre à 37°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°C a un pH de 3 : concentration des ions H_3O^+ et 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 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 H_3O^+ et 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 C₂ en acide méthanoïque de la solution S₂ : C₂ = 1,00.10⁻³ mol.L⁻¹

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

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

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 $\alpha = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_0} =$	$\alpha = \frac{10^{-3,4}}{1,0 \cdot 10^{-2}} = 4,0 \%$	$\alpha = \frac{10^{-3,6}}{4,1 \cdot 10^{-3}} = 6,1 \%$	$\alpha = \frac{10^{-3,9}}{1,1 \cdot 10^{-3}} = 11,4 \%$

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 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 pK_a du couple AH/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 pH de 1,5 : $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ est majoritaire

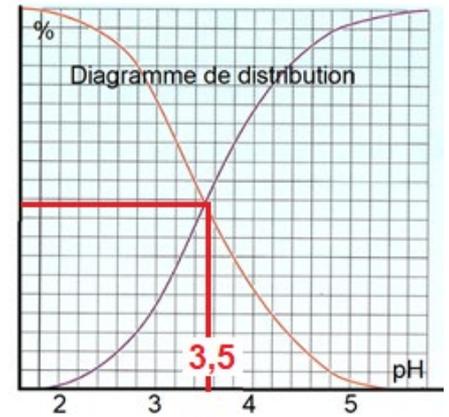
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \rightarrow 1,5 = 3,5 + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \rightarrow \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} = -2 \rightarrow \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}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

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

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

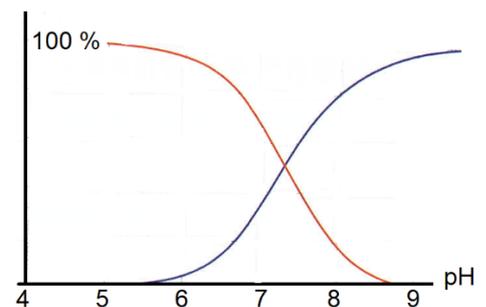
L'hypochlorite de sodium (Na^+ , ClO^-), désinfectant utilisé dans les piscines, appartient au couple $\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{ClO}^-_{(\text{aq})}$

On donne le diagramme de distribution des espèces chimiques acide et basique de ce couple à 25°C

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

2) Graphiquement, on trouve le 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 ClO^-

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

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

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.

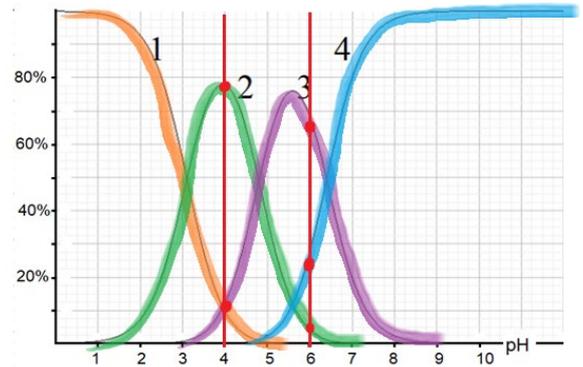
La courbe 1 donne la proportion d'acide citrique H_3A

La courbe 2 donne la proportion de H_2A^-

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

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

3) En déduire les constantes $\text{p}K_{a_i}$ et 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%

