

SERIE DE CHIMIE N° 4

Acide - Base

RAPPEL DU COURS

I / Rappels:

- * Un **acide** est une entité chimique, électriquement chargée ou non, pouvant **céder** un ou plusieurs protons : $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$.
- * Une **base** est une entité chimique, électriquement chargée ou non, pouvant **capter** un ou plusieurs protons : $\text{B} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BH}^+$.
- * Soit la réaction acide - base : $\text{AH} + \text{B} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{BH}^+$. Cette réaction met en jeu les deux couples acide / base (AH / A^-) et (BH^+ / B).

II / La loi d'action de masse : Comparaison des acides et des bases :

Soit la réaction : $\text{Acide1} + \text{Base2} \rightleftharpoons \text{Base1} + \text{Acide2}$ mettant en jeu les couples acide/base ($\text{Acide1}/\text{Base1}$) et ($\text{Acide2}/\text{Base2}$), de constante d'équilibre $K = \frac{[\text{Base1}]_{\text{éq}} \cdot [\text{Acide2}]_{\text{éq}}}{[\text{Acide1}]_{\text{éq}} \cdot [\text{Base2}]_{\text{éq}}}$.

- ⊕ Si $K > 1$: l'**Acide1** est plus fort que l'**Acide2**; la **Base2** est plus forte que la **Base1**.
- ⊕ Si $K < 1$: l'**Acide2** est plus fort que l'**Acide1**; la **Base1** est plus forte que la **Base2**.
- ⊕ Si $K = 1$: l'**Acide1** et l'**Acide2** sont de même force; il en est de même pour la **Base1** et la **Base2**.

Donc, l'**acide le plus fort** est conjugué à **la base la plus faible**.

III / Conditions d'évolution spontanée :

Pour prévoir le sens d'évolution spontanée, il suffit de calculer π_0 qu'on compare à K :

- ◇ Si $\pi_0 < K$: la réaction **directe** se produit spontanément.
- ◇ Si $\pi_0 > K$: la réaction **inverse** se produit spontanément.
- ◇ Si $\pi_0 = K$: pas de réaction possible spontanément; le système est **en équilibre dynamique**.

IV / Constante d'acidité K_a et pK_a :

Soit la réaction : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Cette réaction met en jeu les deux couples (AH/A^-) et ($\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$).

La constante d'équilibre de cette réaction particulière est appelée **constante d'acidité** et notée K_a .

$$K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{AH}]} \quad (K_a \text{ ne dépend que de la température}).$$

Par définition, $pK_a = -\log K_a \Leftrightarrow K_a = 10^{-pK_a}$

Un **acide** est d'autant plus fort que la valeur de sa constante d'acidité K_a est **grande** et que la valeur de son pK_a est **faible**.

V / Constante de basicité K_b et pK_b :

Soit la réaction : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{OH}^-$.

Cette réaction met en jeu les deux couples (BH^+ / B) et ($\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$).

La constante d'équilibre de cette réaction particulière est appelée **constante de basicité** et notée K_b .

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad (K_b \text{ ne dépend que de la température}).$$

Par définition, $pK_b = -\log K_b \Leftrightarrow K_b = 10^{-pK_b}$

Une **base** est d'autant plus forte que la valeur de sa constante de basicité K_b est **grande** et que la valeur de son pK_b est **faible**.

SERIE DE CHIMIE N° 4

Acide - Base

VI / Relation entre K_a et K_b et relation entre pK_a et pK_b pour un couple acide/base :

$$K_a \cdot K_b = K_e = 10^{-14} \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

$$pK_a + pK_b = pK_e = 14 \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

Avec $pK_e = -\log K_e \Leftrightarrow K_e = 10^{-pK_e}$

VII / pH des solutions aqueuses :

1°) pH d'une solution aqueuse d'un monoacide fort :

Pour une solution d'un monoacide **fort** dont la concentration initiale est C_a , on a :

$$pH = -\log C_a \text{ soit } C_a = 10^{-pH}.$$

2°) pH d'une solution aqueuse d'un monoacide faible :

Pour une solution d'un monoacide **faible** dont la concentration initiale est C_a , on a :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_a) \text{ soit } C_a = 10^{pK_a - 2pH}$$

3°) pH d'une solution aqueuse d'une monobase forte :

Pour une solution d'une monobase **forte** dont la concentration initiale est C_b , on a :

$$pH = pK_e + \log C_b \text{ soit } C_b = 10^{pH - pK_e}.$$

4°) pH d'une solution aqueuse d'une monobase faible :

Pour une solution d'une monobase **faible** dont la concentration initiale est C_b , on a :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C_b) \text{ soit } C_b = 10^{2pH - pK_a - pK_e}.$$

IX / Comparaison de la force des acides et celle des bases :

1°) Selon la concentration initiale :

- ⊗ A **pH égaux**, l'**acide** le plus **fort** est celui qui correspond à la solution dont la concentration initiale la plus **faible**.
- ⊗ A **pH égaux**, la **base** le plus **forte** est celle qui correspond à la solution dont la concentration initiale la plus **faible**.

2°) Selon la valeur du pH :

- ⊗ A **concentrations égales**, l'**acide** le plus **fort** est celui de la solution dont le **pH** est le plus **faible**.
- ⊗ A **concentrations égales**, la **base** la plus **forte** est celle de la solution dont le **pH** est le plus **grand**.

IX / Taux d'avancement final τ_f :

$$* \text{ Pour les solutions } \textbf{acides}, \tau_f = \frac{y_f}{y_{\max}} = \frac{[H_3O^+]}{C} \leq 1 \begin{cases} - \text{ si } \tau_f = 1 : \text{ l'acide est fort .} \\ - \text{ si } \tau_f < 1 : \text{ l'acide est faible .} \end{cases}$$

$$* \text{ Pour les solutions } \textbf{basiques}, \tau_f = \frac{y_f}{y_{\max}} = \frac{[OH^-]}{C} \leq 1 \begin{cases} - \text{ si } \tau_f = 1 : \text{ la base est forte .} \\ - \text{ si } \tau_f < 1 : \text{ la base est faible .} \end{cases}$$

SERIE DE CHIMIE N° 4

Acide - Base

X / Force d'un acide - Force d'une base :

1°) Cas d'un acide :

Pour connaître la force d'un acide, il suffit de calculer $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ et la comparer à C :

- Si $[H_3O^+] < C \Rightarrow$ l'acide est faible.
- Si $[H_3O^+] = C \Rightarrow$ l'acide est fort.

2°) Cas d'une base :

Pour connaître la force d'une base, il suffit de calculer $[H_3O^+] = 10^{-pH}$, puis $[OH^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]}$

et la comparer à C :

- Si $[OH^-] < C \Rightarrow$ la base est faible.
- Si $[OH^-] = C \Rightarrow$ la base est forte.

XI / Effet d'une dilution au dixième sur le pH d'une solution :



1°) Cas d'une solution acide :

⊕ Pour un acide **fort** :

$$pH = -\log C_a \quad ; \quad pH' = -\log C_a' = -\log \frac{C_a}{10} = \underbrace{-\log C_a}_{pH} + 1$$

Donc, $pH' = pH + 1$

⊕ Pour un acide **faible** :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_a) \quad ; \quad pH' = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_a') = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_a + 1) = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_a) + \frac{1}{2}$$

Donc, $pH' = pH + \frac{1}{2}$

2°) Cas d'une solution basique :

⊕ Pour une base **forte** :

$$pH = pK_e + \log C_b \quad ; \quad pH' = pK_e + \log C_b' = pK_e + \log \frac{C_b}{10} = \underbrace{pK_e + \log C_b}_{pH} - 1$$

Donc, $pH' = pH - 1$

⊕ Pour une base **faible** :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C_b) \quad ; \quad pH' = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C_b') = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C_b - 1)$$

$$= \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C_b) - \frac{1}{2}$$

Donc, $pH' = pH - \frac{1}{2}$

SERIE DE CHIMIE N° 4

Acide - Base

On donne $K_e = 10^{-14}$ à 25°C .

EXERCICE 1

1°) Compléter le tableau suivant à 25°C :

Couple acide/base	Ka	pKa	Kb	pKb
...../HPO ₄ ²⁻				6,8
C ₆ H ₈ O ₆ /.....			1,12.10 ⁻¹⁰	
...../PO ₄ ³⁻		12,4		
C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺ /.....	2,4.10 ⁻⁵			

2°) Existe-t-il une entité amphotère dans ce tableau ?

3°) Classer les acides par ordre de force croissante et les bases conjuguées par ordre de force décroissante.

Rép. Num. : 2°) HPO₄²⁻ amphotère ; 3°)

HPO ₄ ²⁻	H ₂ PO ₄	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺	C ₆ H ₈ O	→	Force croissante des acides
PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻	C ₆ H ₅ NH ₂	C ₆ H ₇ O	→	Force décroissante des bases

EXERCICE 2

On considère les couples acide/base HSO₄⁻/SO₄²⁻ (pKa₁ = 1,94) et HCO₂H/HCO₂⁻ (pKa₂ = 3,75).

1°) Ecrire l'équation de la réaction acide-base mettant en jeu les deux couples avec HSO₄⁻ écrit à gauche.

2°) Comparer de deux manières la force des acides et des bases.

3°) Quelle réaction se produit spontanément dans les systèmes (S₁) et (S₂) dont la composition est la suivante :

a) Système (S₁) :

[HSO₄⁻]=0,1 mol.L⁻¹; [SO₄²⁻]=0,01 mol.L⁻¹; [HCO₂H]=0,1 mol.L⁻¹ et [HCO₂⁻]=0,001 mol.L⁻¹.

b) Système (S₂) :

[HSO₄⁻]=0,02 mol.L⁻¹; [SO₄²⁻]=0,004 mol.L⁻¹; [HCO₂H]=0,5 mol.L⁻¹ et [HCO₂⁻]=0,0005 mol.L⁻¹.

Rép. Num. : 1°) HSO₄⁻ + HCO₂⁻ ⇌ SO₄²⁻ + HCO₂H ;

2°) ✖ K_{a1}=10^{-1,94}>K_{a2}=10^{-3,75} ⇒ HSO₄⁻ acide plus fort que HCO₂H et HCO₂⁻ base plus forte que SO₄²⁻ ;

✖ K = $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 64,6 > 1 \Rightarrow$ HSO₄⁻ acide plus fort que HCO₂H et HCO₂⁻ base plus forte que SO₄²⁻ ;

3°) a) π₀=10 < K ⇒ sens direct ; b) π₀=200 > K ⇒ sens inverse .

EXERCICE 3

On donne $K_e = 2,5.10^{-13}$ à 80°C .

1°) Une solution aqueuse, à cette température, de pH = 6,5 ; est-elle acide ou basique ?

2°) 200mL d'une solution aqueuse contiennent 10⁻⁴ mol d'ions OH⁻. Quel est son pH à 80°C ?

3°) Le pH d'une solution aqueuse est 4,7 à 80°C. En déduire la concentration de [OH⁻].

Rép. Num. : 1°) [H₃O⁺]=3,16.10⁻⁷ mol.L⁻¹ < [OH⁻]=7,9.10⁻⁷ mol.L⁻¹ ⇒ sol. basique .

2°) [OH⁻]=5.10⁻⁴ mol.L⁻¹ ⇒ [H₃O⁺]=5.10⁻¹⁰ mol.L⁻¹ ⇒ pH=9,3

3°) [H₃O⁺]=19,95.10⁻⁶ mol.L⁻¹ ⇒ [OH⁻]=1,25.10⁻⁸ mol.L⁻¹ .

SERIE DE CHIMIE N° 4

Acide - Base

EXERCICE 4

On prépare, à 25°C, deux solutions à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, l'une d'un acide A_1H , l'autre d'un acide A_2H . Les pH des deux solutions de A_1H et de A_2H valent respectivement : 4,7 et 3,9.

- 1°) Quel est l'acide le plus fort ?
- 2°) Quelles sont les concentrations de chacune des espèces en solution dans les deux solutions ?
- 3°) En déduire les constantes K_a et pK_a pour ces deux acides.

Rép. Num. : 1°) $C_1=C_2$ et $pH_2 < pH_1 \Rightarrow A_2H$ plus fort que A_1H ;

2°) * $[H_3O^+]_1 = [A_1^-] = 2.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[OH^-]_1 = 5,01.10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$; $[A_1H] = 9,98.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;

* $[H_3O^+]_2 = [A_2^-] = 1,26.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[OH^-]_2 = 7,94.10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$; $[A_2H] = 9,87.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;

3°) $K_{a1} = 3,98.10^{-8} \Rightarrow pK_{a1} = 7,4$; $K_{a2} = 1,58.10^{-6} \Rightarrow pK_{a2} = 5,8$.

EXERCICE 5

On prépare, à 25°C, deux solutions à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, l'une d'une base B_1 , l'autre d'une base B_2 . Les pH des deux solutions de B_1 et de B_2 valent respectivement : 9,8 et 11,2.

- 1°) Quelle la base la plus forte ?
- 2°) Quelles sont les concentrations de chacune des espèces en solution dans les deux solutions ?
- 3°) En déduire les constantes K_a et pK_a pour ces deux bases.

Rép. Num. : 1°) $C_1=C_2$ et $pH_1 < pH_2 \Rightarrow B_2$ plus forte que B_1 ;

2°) * $[H_3O^+]_1 = 1,58.10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$; $[OH^-]_1 = [B_1H^+] = 6,31.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $[B_1] = 4,94.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

* $[H_3O^+]_2 = 6,31.10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$; $[OH^-]_2 = [B_2H^+] = 1,58.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[B_2] = 3,42.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

3°) * $K_{b1} = 8,06.10^{-8} \Rightarrow K_{a1} = 1,24.10^{-8} \Rightarrow pK_{a1} = 7,91$; * $K_{b2} = 7,35.10^{-4} \Rightarrow K_{a2} = 1,36.10^{-11} \Rightarrow pK_{a2} = 10,87$.

EXERCICE 6

Les mesures sont faites à 25°C.

On dispose de deux solutions de monobases de concentrations molaires inconnues :

La solution (S_1), de concentration molaire C_1 , a un $pH_1 = 11$.

La solution (S_2), de concentration molaire C_2 , a un $pH_2 = 10,7$.

Afin d'identifier ces deux solutions, on les dilue 10 fois. La solution (S_1') a un $pH_1' = 10$ et la solution (S_2') a un $pH_2' = 10,2$.

- 1°) a) Montrer que le pH d'une solution de monobase forte de concentration initiale C est donné par la relation $pH = 14 + \log C$ si la solution n'est pas très diluée.
 - b) En déduire la variation de pH qui accompagne la dilution 10 fois d'une solution de monobase forte.
 - c) Quelle conclusion peut-on tirer en ce qui concerne les solutions (S_1) et (S_2) ?
- 2°) La solution (S_2) est une solution d'ammoniac dont le pK_a du couple (NH_4^+ / NH_3) est 9,2.
 - a) Ecrire l'équation de dissolution de l'ammoniac dans l'eau.
 - b) Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution (S_2) autres que l'eau.
 - c) Exprimer la concentration C_2 de la solution (S_2) en fonction de pH_2 et pK_a . Calculer la valeur de C_2 puis celle de C_2' .
 - d) Calculer les taux d'avancements finaux τ_f et τ_f' de l'ammoniac dans la solution (S_2) et (S_2'). Quel est l'effet d'une dilution modérée sur l'équilibre chimique du couple (NH_4^+ / NH_3) ?

Rép. Num. : 1°) b) $pH' = pH - 1$; c) (S_1) sol. de base forte et (S_2) sol. de base faible ; 2°) a) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$;

b) $[H_3O^+] = 2.10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$; $[OH^-] = [NH_4^+] = 5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $[NH_3] = 1,57.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

c) $C_2 = 10^{2pH_2 - (pK_e + pK_a)} + 10^{pH_2 - pK} = 1,63.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; $C_2' = \frac{C_2}{10} = 1,63.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;

d) $\tau_f = \frac{[OH^-]}{C_2} = 3,07.10^{-2}$; $\tau_f' = \frac{[OH^-]}{C_2'} = 9,69.10^{-2}$; donc l'ajout de l'eau augmente l'ionisation.

SERIE DE CHIMIE N° 4

Acide - Base

EXERCICE 7

A la température de 25°C et par dissolution de deux acides A₁H et A₂H séparément dans l'eau, on prépare deux solutions (S₁) et (S₂) de même concentration C₁ = C₂ de pH respectivement pH₁ = 2,9 et pH₂ = 2. On prélève 50 cm³ de chacune des deux solutions (S₁) et (S₂) et on lui ajoute 450 cm³ d'eau distillée. Les pH des nouvelles solutions sont respectivement pH₁' = 3,4 et pH₂' = 3.

- 1°) a) Donner l'expression du pH d'une solution aqueuse d'un monoacide fort en fonction de la concentration C de la solution.
b) En déduire la variation du pH qui accompagne la dilution 10 fois d'une solution de monoacide fort.
- 2°) a) Comparer les forces relatives des acides A₁H et A₂H.
b) Calculer la valeur de C₁ et C₂.
c) Déterminer le taux d'avancement final τ_f de l'acide le plus faible dans la solution initiale. Quel est son pKa ?

Rép. Num. : 1°) a) $\text{pH} = -\log C$; b) $\text{pH}' = \text{pH} + 1$; 2°) a) A₁H acide faible et A₂H acide fort b) $C_1 = C_2 = 10^{-\text{pH}_2} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;

$$\text{c) } \tau_f = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{C_1} = 0,12 ; K_a = \frac{10^{-2}}{C_2 - 10^{-2}} \Rightarrow \text{p}K_a = 3,74.$$

EXERCICE 8

- 1°) Une solution A d'acide méthanoïque, de concentration molaire C_A = 10⁻¹ mol.L⁻¹, a un pH égal à 2,4.
 - a) Donner le couple acide/base correspondant à l'acide méthanoïque.
 - b) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution.
 - c) En déduire le pKa du couple acide/base étudié.
- 2°) Une solution B de méthanoate de sodium HCOONa de concentration molaire, C_B = 5.10⁻² mol.L⁻¹, a un pH égal à 8,2.
 - a) Ecrire l'équation de la réaction entre les ions provenant du méthanoate de sodium et l'eau.
 - b) Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans la solution.
 - c) Retrouver la valeur du pKa calculée au 1°) c).

Rép. Num. : 1°) a) HCOOH/HCOO⁻ ; b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCOO}^-] = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{OH}^-] = 2,51 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$;

$$[\text{HCOOH}] = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ; \text{p}K_a = 3,78 ;$$

2°) a) $\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \text{OH}^-$; b) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,31 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$;
 $[\text{OH}^-] = [\text{HCOOH}] = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$; $[\text{Na}^+] = [\text{HCOO}^-] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; c) pKa = 3,69.

EXERCICE 9 (Bac 98 ancien régime)

Toutes les solutions sont prises à 25°C, température à laquelle le produit ionique de l'eau pure est K_e = 10⁻¹⁴. En dissolvant chacune des trois bases B₁, B₂ et B₃ dans de l'eau pure, on prépare respectivement trois solutions aqueuses basiques (S₁), (S₂) et (S₃) de concentrations initiales identiques C₁ = C₂ = C₃. On oublie de coller une étiquette portant le nom de la solution sur chaque flacon. Seule l'une des bases correspond à une base forte (l'hydroxyde de sodium NaOH). Chacune des deux autres étant une base faible.

Pour identifier chaque solution, on mesure son pH et on porte les résultats dans le tableau suivant :

	(S ₁)	(S ₂)	(S ₃)
pH	11,1	13	10,6

- 1°) a) Classer les bases B₁, B₂ et B₃ par ordre de force croissante ; justifier le choix adopté.

SERIE DE CHIMIE N° 4
Acide - Base

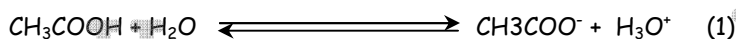
- b) En déduire celle des trois bases qui correspond à NaOH ; déterminer la valeur de la concentration de sa solution .
- 2°) a) Exprimer le pKa d'une solution de base faible B en fonction de son pH , de sa concentration initiale C et du pKe . B est l'une des deux bases faibles utilisées dans l'expérience décrite ci-dessus .
On supposera que , suite à la dissolution , la concentration de la base restante est pratiquement égale à C .
- b) Calculer le pKa de chacune des deux bases faibles .
- c) Identifier chacune des deux bases faibles en utilisant la liste des valeurs de pKa de quelques bases consignées dans le tableau suivant :

	Aziridine	Morphine	Ammoniac	Ephedrine	Ethylamine
pKa	8,01	8,21	9,25	9,96	10,7

- Rép. Num. :** 1°) a) $C_1=C_2=C_3$ et $pH_3 < pH_1 < pH_2 \Rightarrow \begin{matrix} B_3 & B_1 & B_2 \\ | & | & | \\ \hline & & \end{matrix}$ Force croissante des bases ;
b) NaOH : B_2 ; $C_2=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$;
2°) a) $pKa = -\log C + 2pH - pKe$; b) $pKa_1=9,2$; $pKa_3=8,2$; c) B_1 : Ammoniac et B_3 : Morphine

EXERCICE 10 (Bac 2003 ancien régime)

(S) est une solution d'acide éthanóique de concentration C (avec $C \geq 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).
L'équation de la réaction relative à la mise en solution de cet acide faible dans l'eau est :



- 1°) Etablir que le pH de la solution (S) , sa concentration C et le pKa du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ vérifient la relation :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pKa} - \log C) \quad (2)$$

On tiendra compte des deux approximations suivantes :

- les ions provenant de l'autoprotolyse de l'eau pure sont négligeables par rapport aux ions provenant de l'acide au cours de sa mise en solution .
- l'acide est faiblement dissocié .

- 2°) On dispose du matériel et des solutions suivants :

- Des fioles jaugées de 100 mL .
- Des béchers .
- Des pipettes jaugées de 1 mL , 2 mL , 10 mL , 20 mL et une pipette graduée de 5 mL .
- Une solution (S_0) d'acide éthanóique de concentration $C_0 = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- De l'eau distillée .
- Un pH-mètre au $1/10^{\text{ème}}$.

On se propose de préparer , à partir de (S_0) , quatre solutions (S_1) , (S_2) , (S_3) et (S_4) diluées de volume 100 mL chacune .

Le tableau suivant donne , entre autres , les valeurs du pH mesuré pour chacune des solutions préparées .

Solutions	(S_0)	(S_1)	(S_2)	(S_3)	(S_4)
C (en mol.L^{-1})	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
- $\log C$	1,3	2,0	2,3	2,7	3,0
prélèvement v (en mL)		2,0	10		2
pH	3,1	3,4	3,6		3,9

SERIE DE CHIMIE N° 4

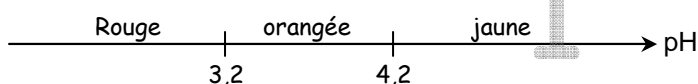
Acide - Base

- a) Déterminer la valeur du prélèvement v à effectuer à partir de (S_0) pour préparer les 100 mL de la solution (S_3) .
Décrire le mode opératoire permettant d'effectuer cette dilution en choisissant la verrerie la plus adéquate et qui nécessite le minimum d'opérations.
- b) Tracer sur un papier millimétré « à remplir par le candidat et à remettre avec la copie », la courbe $\text{pH} = f(-\log C)$ en prenant comme échelle:
une unité de pH : 5 cm
une unité de $(-\log C)$: 5 cm
Déduire de cette courbe, la valeur du pH de la solution (S_3) et celle du pK_a .

Rép.Num. : 2°) a) $v = \frac{C_3}{C_0} \cdot v_{\text{total}} = 4 \text{ mL}$; Verrerie : pipette graduée de 5 mL et fiole jaugée de 100 mL ;
b) $\text{pH} = 3,8$; $\text{pK}_a = 4,8$;

EXERCICE 11 (Bac 2004 ancien régime)

On considère un indicateur coloré dont la zone de virage est indiquée dans l'échelle suivante :



- 1°) On ajoute quelques gouttes de cet indicateur coloré dans une fiole jaugée de 50 mL contenant 10 mL d'une solution (S_1) d'acide éthanóique $\text{CH}_3\text{-COOH}$ de concentration $C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
La solution (S_1) prend la coloration orangée.
- a) Donner un encadrement de la valeur pH_1 de la solution (S_1) .
b) En déduire que l'acide éthanóique est un acide faible.
c) Ecrire l'équation de la réaction chimique associée à sa mise en solution aqueuse.
- 2°) On complète le contenu de la fiole jaugée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et on agite pour obtenir une solution homogène (S_2) . Montrer que la concentration C_2 de cette solution est égale à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 3°) Une mesure du pH de la solution (S_2) donne la valeur $\text{pH}_2 = 3,75$.
Suite à des approximations appropriées valables pour le calcul du pH des deux solutions (S_1) et (S_2) , on peut écrire que : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$.
En déduire la valeur du pK_a du couple $\text{CH}_3\text{-COOH} / \text{CH}_3\text{-COO}^-$ et la valeur de pH_1 de la solution (S_1) .

Rép.Num. : 1°) a) $3,2 \leq \text{pH} \leq 4,2$; b) $10^{-4,2} \leq [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 10^{-3,2} < C = 10^{-2} \Rightarrow$ ac. faible ;
c) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
2°) Même quantité de matière dans les 2 solutions $\Rightarrow C_1 \cdot 10^{-2} = C_2 \cdot 5 \cdot 10^{-2} \Rightarrow C_2 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;
3°) $\text{pK}_a = 2 \cdot \text{pH}_2 + \log C_2 = 4,8$; $\text{pH}_1 = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_1) = 3,4$.

EXERCICE 12 (Contrôle 2008 nouveau régime)

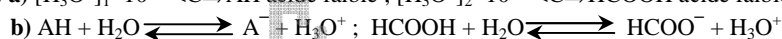
On dispose d'une solution aqueuse S_1 d'un acide AH et d'une solution aqueuse S_2 d'acide méthanoíque HCOOH de même concentration $C = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
Le tableau suivant indique les pH des deux solutions :

Solution aqueuse	S_1	S_2
pH	3,1	2,9

SERIE DE CHIMIE N° 4
Acide - Base

- 1°) a) Montrer que les deux acides sont faibles .
b) Ecrire les équations des réactions de chacun de ces acides avec l'eau .
- 2°) a) Déterminer les taux d'avancement final τ_{f1} et τ_{f2} , respectivement pour la réaction qui accompagne la dissolution de l'acide AH dans l'eau et celle de l'acide méthanoïque dans l'eau .
b) En déduire parmi les acides AH et HCOOH celui qui est le plus fort .

Rép.Num. : 1°) a) $[H_3O^+]_1 = 10^{-3,1} < C \Rightarrow AH$ acide faible ; $[H_3O^+]_2 = 10^{-2,9} < C \Rightarrow HCOOH$ acide faible ;



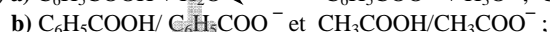
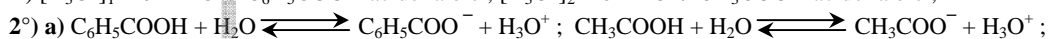
2°) a) $\tau_{f1} = \frac{[H_3O^+]_1}{C} = 10^{-1,1}$; $\tau_{f2} = \frac{[H_3O^+]_2}{C} = 10^{-0,9}$; b) $C_1 = C_2 = C$ et $\tau_{f1} < \tau_{f2} \Rightarrow HCOOH$ acide plus fort que AH .

EXERCICE 13 (Contrôle 2009 nouveau régime)

Toutes les expériences sont réalisées à la température 25° C . La mesure du pH d'une solution aqueuse d'acide benzoïque C_6H_5COOH de volume $V = 0,1$ L et ce concentration molaire $C = 10^{-2}$ mol.L⁻¹ donne 3,13 ; celle du pH d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque CH_3COOH de même volume V et de même concentration C que la première donne 3,4 .

- 1°) Montrer que l'acide benzoïque et l'acide éthanoïque sont des acides faibles .
- 2°) a) Ecrire l'équation de la réaction de chacun de ces acides avec l'eau .
b) Donner les couples acide-base mis en jeu dans chaque réaction .
- 3°) a) Calculer pour chaque réaction , l'avancement maximal x_m et l'avancement final x_f .
b) Montrer que la constante d'acidité K_a s'exprime en fonction de la concentration C et du taux d'avancement final τ_f par $K_a = \frac{C\tau_f^2}{1-\tau_f}$ et calculer le pKa des couples acide-base mis en jeu respectivement par l'acide benzoïque et l'acide éthanoïque .
c) Comparer les forces des acides C_6H_5COOH et CH_3COOH et montrer que le résultat trouvé est prévisible .

Rép.Num. : 1°) $[H_3O^+]_1 = 10^{-3,13} < C \Rightarrow C_6H_5COOH$ acide faible ; $[H_3O^+]_2 = 10^{-3,4} < C \Rightarrow CH_3COOH$ acide faible ;



3°) a) Pour les 2 réactions , $x_m = C.V = 10^{-3}$ mol ; $x_f(\text{benzoïque}) = [H_3O^+]_1.V = 7,4. 10^{-5}$ mol ;

$x_f(\text{éthanoïque}) = [H_3O^+]_2.V = 4. 10^{-5}$ mol ; b) pKa(benzoïque)=4,26 ; pKa(éthanoïque)=4,78 ;

b) pKa(benzoïque)=4,26 < pKa(éthanoïque)=4,78 \Rightarrow l'aci. benzoïque est plus fort que l'ac. éthanoïque ;

c) Même concentration et pH(benzoïque)=3,13 < pH(éthanoïque)=3,4 \Rightarrow l'aci. benzoïque est plus fort que l'ac. éthanoïque .