

Correction exercices

Les réactions acido-basiques

Exercice 1 : Les couples acide/base

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 2 : pH d'une solution et concentration en ions H_3O^+

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

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

Exercice 3 : Acide fort ou acide faible ?

Rappel : pour déterminer si un acide est faible ou fort, il faut calculer le coefficient de dissociation de l'acide

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

Si $\alpha = 1$: l'acide est fort

Si $\alpha < 1$: l'acide est faible

(1) Etude de l'acide éthanóïque

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

↳ l'acide éthanóïque est un acide faible

(2) Etude de l'acide ascorbique

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

Séquence 2 : REACTIONS ACIDO-BASIQUES

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

(3) Etude de l'acide acétylsalicylique

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

Coefficient de dissociation de l'acide : $\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{10^{-pH}}{C} = \frac{10^{-2,7}}{1,4 \cdot 10^{-2}} = 0,14 = 14\% \Rightarrow$ acide faible

(4) Etude des acides perchlorique et benzoïque

Solution d'acide perchlorique $HClO_4$	Solution d'acide benzoïque $C_6H_5CO_2H$
pH = 2,6	pH = 3,4
$\alpha = \frac{10^{-pH}}{C} = \frac{10^{-2,6}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 1 = 100\%$	$\alpha = \frac{10^{-pH}}{C} = \frac{10^{-3,4}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 0,159 = 15,9\%$

\Rightarrow L'acide perchlorique est un acide fort et l'acide benzoïque est un acide faible

Exercice 4 : Cas particulier des acides forts et bases fortes

Rappel : Dans le cas d'un acide fort (et uniquement pour les acides forts !!)

$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} = 1 \Rightarrow [H_3O^+] = C$$

(1) Solution d'acide nitrique

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

$$[H_3O^+] \times [HO^-] = 10^{-14} \rightarrow [HO^-] = \frac{10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 5,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le coefficient de dissociation de l'acide : $\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 1 \Rightarrow$ l'acide est fort

Dilution de l'acide : 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 ($\frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{5,0 \cdot 10^{-4}} = 4$) ; Si on veut obtenir 100 mL de la solution diluée, il faut utiliser 25 mL de la solution concentrée

L'acide est fort $\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C} = 1 \rightarrow [H_3O^+] = C = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(5,0 \cdot 10^{-4}) = 3,3$

(2) Acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) est une solution d'acide fort donc $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = 1 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C$

pH d'une solution de concentration $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$: $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C = -\log(2,5 \cdot 10^{-3}) = 2,6$

Concentration d'une solution d'acide chlorhydrique de $\text{pH} = 3,5$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,5} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = 1 \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

(3) Hydroxyde de potassium

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

Dans le cas d'une base forte $[\text{HO}^-] = C$

Donc dans le cas présent $[\text{HO}^-] = C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 10^{-14} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{HO}^-]} = \frac{10^{-14}}{2,0 \cdot 10^{-2}} = 5,0 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(5,0 \cdot 10^{-13}) = 12,3$$

Exercice 5 : Effet de la dilution sur la force d'un acide**(1) Solutions d'acide méthanoïque**

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_2 en acide méthanoïque de la solution S2: $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

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

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

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

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

(2) Solutions d'acide éthanoïque

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

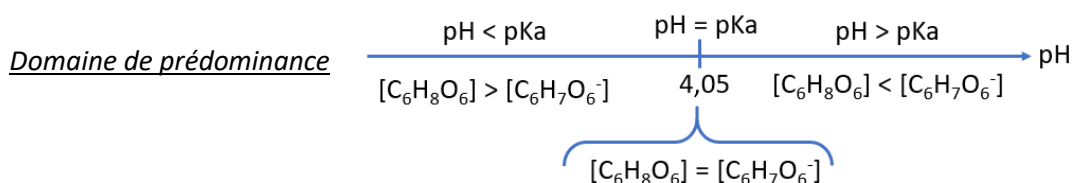
Le coefficient de dissociation de l'acide augmente avec la dilution

Exercice 6 : Domaine de prédominance
(1) Acide ascorbique

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

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

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



Le pH dans le verre après dissolution du comprimé est égal à 4,05. On a alors $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-]$

Le pH dans l'estomac est de 1. On a alors $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] > [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-]$; la forme acide prédomine

(2) Acide lactique

Concentration des ions hydronium dans le lait : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,4} = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

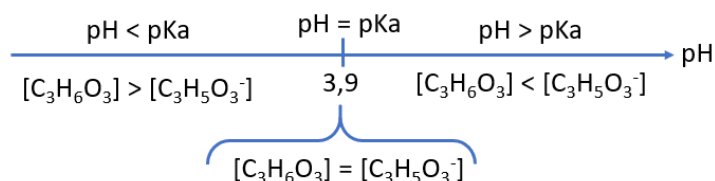
Equation de la réaction de l'acide lactique avec l'eau : $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

Expression de la constante d'acidité du couple : $K_a = \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]_{\text{eq}}}$

pKa du couple : $\text{p}K_a = -\log K_a = -\log(1,35 \cdot 10^{-4}) = 3,9$

Domaine de prédominance

A pH = 5,4 > pKa c'est la base conjuguée $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$ de l'acide lactique qui prédomine.



Exercice 7 : Diagramme de distribution

(1) Etude de l'aspirine

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

Expression de la constante d'acidité du couple : $K_A = \frac{[\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4]}$

Valeur du pKa du couple AH/A- de l'aspirine : En utilisant le diagramme de distribution on a $\text{pH} = \text{pK}_A = 3,5$ lorsque $[\text{AH}] = [\text{A}^-]$

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

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

(2) Etude de l'hypochlorite de sodium

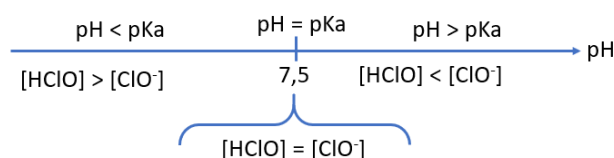
Les courbes représentent la proportion des 2 formes acide et basique du couple acide-base en fonction du pH

Valeur du pKa : Graphiquement, on trouve le pK_A lorsque $[\text{HClO}] = [\text{ClO}^-] \Rightarrow \text{pK}_A = 7,5$

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

Domaine de prédominance

A 8,3, l'espèce dominante est la forme basique du couple :
l'ion hypochlorite ClO^-



Exercice 8 : Préparation d'une solution tampon

(1)

Propriétés d'une solution tampon : le pH d'une solution tampon ne varie pratiquement pas lors d'un ajout modéré d'eau, d'une solution acide ou d'une solution basique

Préparation d'une solution tampon : on mélange un acide faible et sa base conjuguée à des quantités égales (même nombre de moles pour AH et A-)

Choix du couple AH/A- adapté à la préparation d'une solution tampon : On choisit le couple AH/A- dont le pK_A est proche du pH de la solution tampon que l'on veut préparer.

(2) Protocole qui permet d'obtenir une solution tampon à l'aide des solutions S1 et S2.

Prenons 100 mL de la solution S1 :

Quantité de NH_3 prélevée : $n_{\text{NH}_3} = C_1 \times V_1 = 0,25 \times 0,1 = 0,025 \text{ mol}$

Il faut prélever autant d'ions ammonium NH_4^+ : la concentration de la solution S2 étant 2 fois plus concentrée que la solution S1, il faudra en prélever 2 fois moins. Prenons 50 mL de la solution S2

Quantité de NH_4^+ prélevée : $n_{\text{NH}_4^+} = C_2 \times V_2 = 0,5 \times 0,05 = 0,025 \text{ mol}$

Mélanger 100 mL de la solution S1 d'ammoniaque de concentration 0,25 mol.L⁻¹ avec 50 mL de la solution de chlorure d'ammonium de concentration 0,50 mol.L⁻¹

On obtiendra 150 mL de solution tampon de pH = 9,2

Protocole qui permet d'obtenir 250 mL d'une solution tampon à l'aide des solutions S1 et S2.

Volume solution d'ammoniaque $C_1 = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$	Volume solution de chlorure d'ammonium $C_2 = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$	Volume solution tampon de pH 9,2	
100 mL	50 mL	$\frac{5}{3}$	150 mL
166,7 mL	83,3 mL		250 mL

(3) Protocole permettant d'obtenir 500 mL d'une solution tampon.

Prenons 100 mL de la solution S1 : Quantité de NH_3 prélevée : $n_{\text{NH}_3} = C_1 \times V_1 = 0,25 \times 0,1 = \mathbf{0,025 \text{ mol}}$

Il faut prélever autant d'ions NH_4^+ soit 0,025 mol

D'après l'équation « $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ », 1 mol de NH_4^+ se forme à partir de 1 mol de NH_4Cl ; donc pour obtenir 0,025 mol de NH_4^+ , il faut 0,025 mol de NH_4Cl

Masse à peser : $m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = n_{\text{NH}_4\text{Cl}} \times M_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,025 \times 53,5 = \mathbf{1,34 \text{ g}}$

Dans une fiole de 500 mL :

- Verser 100 mL de la solution d'ammoniaque de concentration $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$
- Rajouter 1,34 g de chlorure d'ammonium dans la fiole
- Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge

Exercice 9 : Bilan...

(1) couples acide/base $\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$; $\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$

(2) Etude de l'acide nitrique

Équation de la réaction de l'acide nitrique avec l'eau : $\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

pH de la solution : l'acide nitrique est un acide fort. On a donc $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = 1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C$

$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C} = 1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C = \mathbf{0,010 \text{ mol.L}^{-1}}$ $\hookrightarrow \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,010) = \mathbf{2}$

(3) Etude de l'acide nitreux

Équation de la réaction de l'acide nitreux avec l'eau : $\text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

Concentrations des différentes espèces chimiques présentes à l'équilibre dans la solution.

Pour 1 L	$\text{HNO}_2(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	\rightleftharpoons	$\text{NO}_2^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
Etat initial	0,010 mol		large excès		0 mol		0 mol
Equilibre	$0,010 - 0,002$		large excès		0,002 mol		0,002 mol
Equilibre	0,008 mol		large excès		0,002 mol		0,002 mol

A l'équilibre on a $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,7} = \mathbf{2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$

$[\text{HNO}_2] = \mathbf{8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$; $[\text{NO}_2^-] = \mathbf{2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$; $[\text{H}_3\text{O}^+] = \mathbf{2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$

Constante d'acidité du couple de l'acide nitreux.

$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{eq}}} = \frac{(2,0 \cdot 10^{-3})^2}{8,0 \cdot 10^{-3}} = \mathbf{5,0 \cdot 10^{-4}}$ $\hookrightarrow \text{p}K_a = -\log K_a = -\log(5,0 \cdot 10^{-4}) = \mathbf{3,3}$

Force comparative de 2 acides : L'acide nitreux a un pKa plus bas que l'acide éthanoïque, **l'acide nitreux est donc un acide plus fort que l'acide éthanoïque.**