

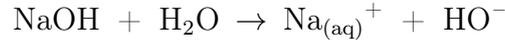
TD1 : Acides et bases

1. La concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ dans le sang vaut :

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

Application numérique : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. a) La réaction qui a lieu est la dissociation de la soude dans l'eau :



La soude est une base forte, cette réaction est donc totale.

b) La soude étant totalement dissociée, la concentration finale $[\text{HO}^-]$ est égale à la concentration apportée en NaOH. Le pH vaut donc :

$$\begin{aligned} pH &= pK_e + \log([\text{NaOH}]) \\ &= pK_e + \log\left(\frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}} V_{\text{eau}}}\right) \end{aligned}$$

Application numérique : $pH = 11,4$.

Remarque : la température n'étant pas précisée dans l'énoncé on suppose que $\theta = 25^\circ\text{C}$ donc $pK_e = 14$.

3. On a réalisé le mélange de deux solutions de bases fortes. Aucune réaction chimique n'a lieu au moment du mélange. Les deux bases fortes sont entièrement dissociées en solution. La concentration finale $[\text{HO}^-]$ est donc égale à la somme des concentrations apportées en NaOH et KOH :

$$[\text{HO}^-] = \frac{c_1 v_1}{v_1 + v_2} + \frac{c_2 v_2}{v_1 + v_2}$$

où (v_1, c_1) sont le volume apporté de solution de soude et sa concentration, et (v_2, c_2) sont le volume apporté de solution de potasse et sa concentration. Alors :

$$pH = pK_e + \log\left(\frac{c_1 v_1 + c_2 v_2}{v_1 + v_2}\right)$$

Application numérique : $pH = 10,86$.

4. a) Les espèces chimiques présentes en solution sont les suivantes :

- l'acide fluoroéthanoïque ;
- sa base conjuguée, l'ion fluoroéthanoate ;
- la triméthylamine ;
- son acide conjugué, l'ion triméthylammonium ;
- l'eau (solvant) ;
- l'ion hydroxyde (issu des dissociations, y compris l'autoprotolyse) ;
- l'ion hydronium (issu des dissociations, y compris l'autoprotolyse).

b) Pour un couple acide/base AH/A^- , les domaines (de pH) de prédominance de l'une ou l'autre espèce sont déterminés par la relation :

$$pH - pK_a = \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$$

De plus, en milieu acide $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{HO}^-]$, alors qu'en milieu basique $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{HO}^-]$. Parmi les trois couples acide/base en présence, voici les espèces prédominantes à $pH = 6,1$:

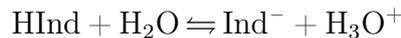
- l'ion fluoroéthanoate, car $pH > pK_a$ (acide fluoroéthanoïque/fluoroéthanoate);
- l'ion triméthylammonium, car $pH < pK_a$ (triméthylammonium/triméthylamine);
- l'ion hydronium est prédominant sur l'ion hydroxyde car le pH est inférieur à 7.

5. a) La concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est donnée par le pH de cette solution :

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

Application numérique : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

b) La réaction de dissociation de HInd dans l'eau s'écrit :



On ne sait pas encore s'il s'agit d'un acide fort ou faible, donc dans le doute on écrit la réaction comme équilibrée.

c) Le tableau d'avancement ci-dessous permet d'établir le taux d'avancement final :

Avancement	HInd	H ₂ O	Ind ⁻	H ₃ O ⁺
0	$c_0 v_0$	excès	0	0
x_f	$c_0 v_0 - x_f$	excès	x_f	x_f
x_{\max}	0	excès	x_{\max}	x_{\max}

où v_0 est le volume de la solution étudiée. On en déduit l'expression de x_f et x_{\max} :

$$x_{\max} = c_0 v_0 \quad ; \quad x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] v_0$$

Ainsi :

$$\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] v_0}{c_0 v_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_0}$$

Application numérique : $\tau = 0,22$.

d) D'après la question précédente, la réaction de dissociation du vert de bromocrésol dans l'eau n'est pas totale, c'est donc un acide faible (d'où son utilisation comme indicateur coloré de pH dans l'eau).

6. a) À 25°C, $pK_e = 14$. Le produit ionique de l'eau K_e s'écrit :

$$K_e = 10^{-pK_e} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{HO}^-]$$

À 25°C, $K_e = 10^{-14}$.

b) Une solution aqueuse est dite neutre si et seulement si :

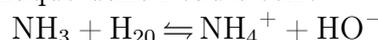
$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= [\text{HO}^-] \\ \text{ssi } [\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{K_e} \\ \text{ssi } pH &= \frac{1}{2} pK_e \end{aligned}$$

À 25°C, $pK_e = 14$ donc un pH neutre vaut 7.

c) À 50°C $pK_e = 13,25$. Donc $K_e = 10^{-pK_e} = 5,62 \cdot 10^{-14}$. D'après la question précédente, une solution neutre a pour pH : $pH = pK_e/2$. Soit, à 50°C, $pH = 6,63$.

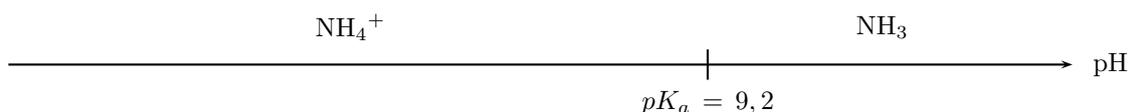
7. a) Le couple acide/base de l'ammoniaque a un $pK_a = 9,2 < 14$, il s'agit donc d'une base faible.

b) La dissociation de l'ammoniaque dans l'eau s'écrit :



Le produit formé NH_4^+ est l'ion ammonium, acide conjugué de l'ammoniaque.

c) Voici le diagramme de prédominance du couple ammonium/ammoniaque :



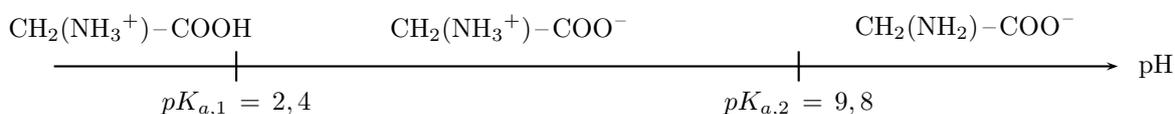
d) De l'ammoniaque et de l'éthylamine, la base la plus forte est celle du couple dont le pK_a est le plus élevé. Or

$$pK_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+/\text{CH}_3\text{NH}_2) = 10,7 > pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,9$$

Donc l'éthylamine est la base la plus forte.

8. *Remarque* : une erreur s'est glissée dans l'énoncé : la formule de la glycine est **CH₂**(NH₂)–COOH et pas CH₃(NH₂)–COOH.

a) Le tracé du diagramme de prédominance de la glycine permet d'écrire les formes des espèces de chaque couple acide/base concerné :



Les deux couples acide/base de la glycine peuvent donc s'écrire :



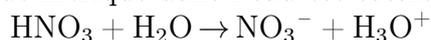
b) Les constantes d'acidité des deux couples de la glycine s'écrivent :

$$K_{a,i} = 10^{-pK_{a,i}}$$

Applications numériques : $K_{a,1} = 3,98 \cdot 10^{-3}$ et $K_{a,2} = 1,58 \cdot 10^{-10}$.

c) À pH neutre l'espèce prédominante est l'ampholyte : $\text{CH}_2(\text{NH}_3^+) - \text{COO}^-$.

9. a) La dissociation de l'acide nitrique dans l'eau est totale, elle s'écrit :



b) La dissociation de l'acide nitrique étant totale, le pH de la solution diluée s'écrit :

$$\begin{aligned} pH &= -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \\ &= -\log([\text{HNO}_3]) \\ &= -\log\left(\frac{n_{\text{HNO}_3}}{V}\right) \\ &= -\log\left(\frac{m_{\text{HNO}_3}}{M_{\text{HNO}_3}V}\right) \end{aligned}$$

Application numérique : $pH = 3,8$.

Remarque : vous pouvez écrire directement $pH = -\log[\text{HNO}_3]$ si vous vous rappelez la relation.

10. Les espèces suivantes ne sont ni des bases ni des acides d'après la théorie de Brønsted, car ils ne peuvent ni céder ni accepter un proton : Fe^{2+} , Fe^{3+} . L'alcool $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et l'aldéhyde CH_3CHO n'agissent pas non plus comme des acides, les protons des fonctions alcool et aldéhyde ne peuvent être cédés à cause de la manière dont se répartissent les électrons de valence.

Remarque : sauf dans quelques cas particuliers, les seules fonctions organiques ayant des propriétés acido-basiques (selon Brønsted) sont les fonctions amino et carboxyle.

Voici les couples acide/base complétés, avec en gras les acides ou bases conjugués qui n'étaient pas dans l'énoncé :

Acides	Ampholytes	Bases
H_3O^+	H_2O	HO^-
CH_3COOH ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$)	HCO_3^-	CH_3COO^- CO_3^{2-}
NH_4^+ $\text{R}-\text{COOH}^1$		NH_3 $\text{R}-\text{COO}^-$
$\text{R}(\text{NH}_3^+)-\text{COOH}^2$	$\text{R}(\text{NH}_3^+)-\text{COO}^-$	$\text{R}(\text{NH}_2)-\text{COO}^-$

¹ noms IUPAC : acide 2-hydroxybenzoïque et sa base conjuguée l'ion 2-hydroxybenzoate. Cet acide est aussi appelé acide salicylique, il est présent dans l'écorce de saule et entre dans la fabrication de l'aspirine (acide acétylsalicylique).

² cet acide α -aminé est la leucine, et, comme souvent, la forme neutre écrite dans l'énoncé est très minoritaire en solution aqueuse. Son nom IUPAC complet est acide 2-amino-4-méthylpentanoïque.

11. a) Dans ce premier dosage, la concentration c_G en glycine est donnée par la relation :

$$c_G = \frac{c_B v_{B,eq}}{v_0}$$

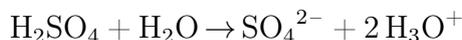
Application numérique : $c_G = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

b) Dans ce second dosage, la concentration c_G en glycine est donnée par la relation :

$$c_G = \frac{c_A v_{A,eq}}{v_0}$$

Application numérique : $c_G = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

12. a) L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide fort, sa (double) dissociation dans l'eau est donc totale :



b) Le tableau d'avancement de la dissociation s'écrit :

Avancement	H_2SO_4	H_2O	SO_4^{2-}	H_3O^+
0	n	excès	0	0
x	$n - x$	excès	x	$2x$
x_f	0	excès	$x_f = n$	$2x_f = 2n$

c) Le pH de la solution obtenue s'écrit :

$$pH = -\log\left(\frac{2n}{V}\right)$$

Application numérique : $pH = 3,1$.

13. a) Le suc gastrique est assimilé à une solution aqueuse de HCl, un acide fort. Le pH s'écrit donc :

$$pH = -\log(\text{HCl})$$

Ainsi, la différence entre deux mesures successives de pH, est liée au rapport des concentrations, c'est à dire au facteur de dilution :

$$pH_2 - pH_1 = \log([\text{HCl}]_1) - \log([\text{HCl}]_2) = \log\left(\frac{[\text{HCl}]_1}{[\text{HCl}]_2}\right) = \log(X)$$

$$\text{ssi } X = 10^{pH_2 - pH_1}$$

où $X = [\text{HCl}]_1 / [\text{HCl}]_2$ est le facteur de dilution. Application numérique : $X = 100$.

b) La concentration des ions hydroxyde dans l'intestin est donnée par la relation :

$$[\text{HO}^-] = 10^{-pOH} = 10^{pH - pK_e}$$

où $pK_e = 13,7$ (donnée). Application numérique : $[\text{HO}^-] = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

14. L'eau du lac est assimilable à une solution acide diluée. L'élévation du niveau revient à une dilution supplémentaire, donc à une augmentation du pH. Les acides en présence sont des acides forts (chlorure d'hydrogène, acide sulfurique issu du dioxyde de soufre).

Le lac peut être assimilé à un cylindre, de surface S (donnée) et de hauteur h (h_1 lors de la mesure initiale, h_2 lors de la nouvelle mesure). La hauteur initiale du lac est donnée par : $h_1 = V/S$.

La quantité n d'ions hydronium dans le lac est donnée par la relation :

$$pH_1 = -\log\left(\frac{n}{V}\right)$$

$$n = V \times 10^{-pH_1}$$

Le pH mesuré après l'élévation du niveau du lac s'écrit :

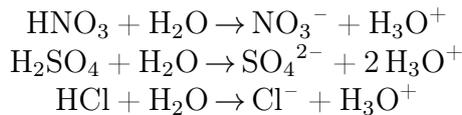
$$pH_2 = -\log\left(\frac{n}{h_2 S}\right) \quad \text{avec } h_2 = h_1 + 10m$$

On peut donc écrire le pH mesuré après élévation du niveau :

$$pH_2 = pH_1 + \log\left(1 + \frac{10m \times S}{V}\right)$$

Application numérique : $pH_2 = 0,25$.

15. Les ions nitrate NO_3^- , sulfate SO_4^{2-} et chlorure Cl^- trouvés dans l'eau de pluie proviennent de la dissociation totale des acides forts suivants :



Donc on peut assimiler l'eau de pluie testée à un mélange de trois acides forts, dont un est un diacide. Son pH s'écrit alors :

$$\begin{aligned} pH &= -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) \\ &= -\log([\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-]) \\ &= -\log\left(\frac{c(\text{NO}_3^-)}{M(\text{NO}_3^-)} + 2\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{SO}_4^{2-})} + \frac{c(\text{Cl}^-)}{M(\text{Cl}^-)}\right) \end{aligned}$$

Application numérique : $pH = 4,05$.

16. a) La propriété d'une solution tampon est de conserver un pH quasi-constant malgré une dilution modérée ou l'ajout d'une petite quantité d'acide fort ou de base forte.

b) La relation entre le pH, le pK_a et les concentrations en acide et en base s'écrit :

$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$$

c) On prépare une solution tampon de $pH = 5 > pK_a$. Il faut donc introduire plus de base que d'acide.

17. a) La meilleure solution tampon est S_1 , car les variations du par dilution ou ajout d'acide fort sont plus faibles avec cette solution qu'avec la solution S_2 .

b) L'utilisation de valeurs absolues ($|\Delta pH|$) s'explique par le fait que le pH peut augmenter ou diminuer selon qu'on ajoute un peu de base forte ou d'acide fort à la solution tampon.

Les équations aux dimensions des différentes grandeurs β_i s'écrivent :

$$\begin{aligned} [\beta_1] &= [\Delta pH] = 1 \\ [\beta_2] &= \frac{[n]}{[\Delta pH]} = \frac{N}{1} = N \\ [\beta_3] &= \frac{[n]}{[V][\Delta pH]} = N.L^{-3} \end{aligned}$$

Le tableau suivant regroupe les valeurs des différentes grandeurs β_i pour chacune des expériences :

V (mL)	n (mmol)	pH		β_1		β_2 (mmol)		β_3 (mmol/L)	
		S_1	S_2	S_1	S_2	S_1	S_2	S_1	S_2
500	5	4,8	4,6	0,2	0,4	25,0	12,5	50	25
100	5	4,0	3,0	1,0	2,0	5,0	2,5	50	25
100	2	4,6	4,2	0,4	0,8	5,0	2,5	50	25

c) Au vu des résultats, la grandeur β_3 semble être la plus pertinente pour caractériser la qualité d'une solution tampon : pour une solution tampon donnée, sa valeur ne dépend pas du cas de figure (i.e. du facteur de dilution ou de la quantité d'acide ou de base forte ajoutée). S_1 est une meilleure solution tampon que S_2 et on voit que $\beta_3(S_1) > \beta_3(S_2)$. Une bonne solution tampon est donc caractérisée par une grande valeur de β .

d) La valeur minimale de β pour cette solution tampon, correspondant à la variation maximale de pH autorisée, s'écrit :

$$\beta_{\min} = \frac{n}{V |\Delta pH_{\max}|}$$

Application numérique : $\beta_{\min} = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$.

18. a) La masse d'hydroxyde de sodium nécessaire pour préparer $V_B = 1 \text{ L}$ de solution S_1 s'écrit :

$$m_{\text{NaOH}} = c_B V_B M_{\text{NaOH}}$$

Application numérique : $m_{\text{NaOH}} = 400 \text{ g}$.

b) La masse de chlorure d'hydrogène dans un échantillon de volume $V = 1,0 \text{ L}$ et de masse m de la solution S_3 s'écrit :

$$m_{\text{HCl}} = x m = x V \rho$$

$$\text{ssi } m_{\text{HCl}} = x V d \rho_{\text{eau}}$$

La quantité de chlorure d'hydrogène contenue dans l'échantillon s'écrit :

$$n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}}$$

Applications numériques : $m_{\text{HCl}} = 440 \text{ g}$ et $n_{\text{HCl}} = 12,1 \text{ mol}$.

c) Le volume V_3 de solution S_3 à prélever pour préparer un volume V de solution S_2 s'écrit :

$$V_3 = \frac{c_A V}{c_{\text{HCl}}}$$

où $c_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}}/1L$ est la concentration molaire de la solution commerciale. Application numérique : $V_3 = 1,66 \text{ mL}$.

d) La quantité d'ions hydronium en solution (1 L de solution S_2) avant ajout de solution basique s'écrit :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+,0} = c_A V$$

La réaction de la soude avec l'acide chlorhydrique étant totale, la quantité d'ions hydronium en solution après ajout de solution basique s'écrit :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_A V - c_B v_{B,aj}$$

où $v_{B,aj} = (6/20) \text{ mL}$ est le volume ajouté avec le compte-gouttes. La concentration en ions H_3O^+ après ajout s'écrit donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_A V - c_B v_{B,aj}}{V + v_{B,aj}}$$

Application numérique : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

e) Pour obtenir une solution neutre il faut abaisser la concentration en ions hydronium jusqu'à $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume de base à ajouter pour cela s'écrit :

$$v_{B,aj} = V \frac{c_A - [\text{H}_3\text{O}^+]}{c_B + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Application numérique : $v_{B,aj} = 2 \text{ mL}$. Il faut donc ajouter 40 gouttes de solution de soude pour obtenir une solution neutre.