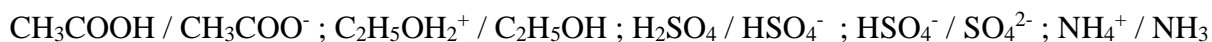


Ch 2 : Les réactions acide-base en solutions aqueuses

Série 1 corrigée

Exercice 1 : En utilisant les formules de Lewis, écrire la réaction traduisant l'échange de proton pour les couples acide-base suivants :

a) **dans l'eau**



a) **dans l'éthanol**



Exercice 2 : Basicité des halogénures d'acides

On donne les constantes de basicité ramenées dans l'eau des hydracides halogénés HX ;

X	I	Br	Cl	F
K _B	10 ⁻²⁵	10 ⁻²³	10 ⁻²¹	2,8.10 ⁻¹¹

En déduire les valeurs des pK_a des couples et les propriétés basiques des anions halogénures X⁻.

Exercice 3 : Les acides minéraux utilisés en chimie organique

Tracer les diagrammes de prédominance dans l'eau, en fonction du pH, des espèces acido-basiques des acides suivants :

Acide nitrique : HNO₃ (fort) ; Acide sulfurique : H₂SO₄ (pK_{a2} = 2)

Acide phosphorique : H₃PO₄ (pK_{a1} = 2,15 ; pK_{a2} = 7,2 ; pK_{a3} = 12,1)

Exercice 4 : Solution d'acides forts

Mélange acide chlorhydrique HCl ; acide nitrique HNO₃

Données : conductivité ionique molaire à dilution infinies : en 10 ⁻⁴ m ² .S.mol ⁻¹		
λ ^o _{H₃O⁺} = 349,8	λ ^o _{Cl⁻} = 76,3	λ ^o _{NO₃⁻} = 71,4

On réalise une solution d'acides forts de la manière suivante :

- a) On mélange V₁ = 10,0 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à C₁ = 0,0100 mol.L⁻¹ avec V₂ = 25,0 mL d'une solution d'acide nitrique à C₂ = 0,0200 mol.L⁻¹.

Calculer les concentrations des espèces dans le mélange ; en déduire le pH de la solution.

- b) Montrer qu'on peut estimer les concentrations des ions présents dans la solution grâce à la mesure expérimentale du pH et de la conductivité de la solution.

Exercice 5 : Etats d'équilibres

1°) On donne les pKa ramenés dans l'eau des couples suivants :



Tracer un diagramme vertical de pKa, puis en utilisant la règle du γ expliquer ce qui se passe lors :

a) de la mise en solution dans l'eau de :



b) du mélange des composés suivants : $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ou $\text{HSO}_4^- + \text{NH}_3$

On écrira les équilibres acido-basiques obtenus ainsi que le sens dans lequel ils sont déplacés en justifiant par le calcul des constantes d'équilibre.

Remarque : cet exercice peut être traité en utilisant les diagrammes de prédominance.

Exercice 6 : Solutions de diméthylamine

Voir énoncé puis corrigé pages suivantes

Exercice 7 : L'eau distillée est acide : pH \approx 5,5 !

Voir énoncé puis corrigé pages suivantes

Exercice 8 : Etude d'une solution aqueuse d'acide benzoïque

(ancien exo 18 ch1 partie I fait en septembre)

A 25°C, la solubilité dans l'eau de l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ est $3,3 \text{ g.L}^{-1}$; la constante d'acidité vaut : $K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$. On donne aussi $M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$

a) *Ecrire l'équilibre de dissociation de l'acide benzoïque dans l'eau.*

b) *Définir la constante d'acidité de l'acide comme la constante thermodynamique de cet équilibre ; l'exprimer en fonction du taux de dissociation α de l'acide, équation (E).*

On dissout 2,5g d'acide benzoïque dans 1 litre d'eau.

c) *En résolvant l'équation (E), calculer α puis la composition de la solution, c'est à dire la concentration de toutes les espèces présentes dans la solution ainsi que son pH.*

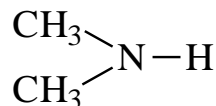
d) *Même question pour une solution à $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$; à $2,5 \mu\text{g.L}^{-1}$.*

Que penser de ce dernier résultat ?

Exercice 6 : Solutions de diméthylamine (ancien exo 16 ch1 partie I)

On mesure à 25°C le pH de deux solutions de diméthylamine de concentration introduite connue C_i .

C_i (mol.L ⁻¹)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
pH	11,4	9,0



- 1°) Ecrire la réaction prépondérante (notée RP) de la diméthylamine sur l'eau.
- 2°) Quel est le couple A/B responsable de la basicité de la solution ? Définir son pKa.
- 3°) En utilisant le pH mesuré, calculer dans chaque cas le taux d'avancement de la RP ; dans quel cas est-elle quantitative ? Quel est l'influence de la concentration de la solution sur le sens de déplacement de la RP ?
- 4°) Peut-on calculer le pKa de la diméthylamine ?

CORRECTION

1°) On notera B la diméthylamine ; c'est une base, sa réaction sur l'eau s'écrit :



2°) Le couple acide/base est donc $[\text{BH}^+ / \text{B}]$ dont on va introduire la constante d'acidité :

$$\text{BH}^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{B}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \quad K_A = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{B})}{a(\text{BH}^+)a(\text{H}_2\text{O})} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

$$\begin{array}{ccccccc} 3^\circ) \text{ B.d.M de (R) :} & \text{B}_{(\text{aq})} & + & \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} & = & \text{BH}^+_{(\text{aq})} & + & \text{HO}^-_{(\text{aq})} \\ & C_i & & \text{solvant} & & 0 & & 0 \\ & C_i (1-\tau) & & \text{excès} & & C_i \tau & & C_i \tau \end{array}$$

$$\tau = \frac{[\text{HO}^-]}{C_i} = \frac{K_e}{C_i 10^{-\text{pH}}} \quad \text{car} \quad [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

D'où A.N. :

C_i (mol.L ⁻¹)	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
pH	11,4	9,0
τ	0,25	1 : quantitative

Plus la solution est diluée, plus la réaction est avancée, c.a.d. plus la base a réagi sur l'eau.

4°) On ne peut calculer pKa qu'en utilisant la première valeur de τ , qui nous donne accès aux deux concentrations des espèces acido-basiques :

$$[\text{BH}^+] = C_i \tau = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{B}] = C_i (1-\tau) = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_A = \frac{10^{-\text{pH}}[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} = \frac{10^{-11,4} * 7,5 \cdot 10^{-3}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = \underline{\underline{1,2 \cdot 10^{-11} = K_a}} \text{ d'où } \underline{\underline{\text{pKa} = -\log K_a = 10,9}}$$

Exercice 7 : L'eau distillée est acide : pH ≈ 5,5 !

1°) Ecrire l'équilibre de dissolution dans l'eau du dioxyde de carbone atmosphérique

si $\text{pH} < 3,9$ la solubilité de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ est limitée et $\text{CO}_{2(\text{g})}$ est en équilibre avec $\text{CO}_{2(\text{aq})}$.

$$K = 0,0337 \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

On donne la pression partielle du $\text{CO}_{2(\text{g})}$ dans l'air atmosphérique : environ $3,5 \cdot 10^{-4}$ Bar

2°) Calculer la concentration du CO_2 dissous : $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$

Attention, on parle parfois d'acide carbonique H_2CO_3 , mais cette forme est minoritaire en solution aqueuse, où il est sous forme déshydratée : $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, ce qui n'empêche pas de traduire qu'il s'agit d'un diacide faible de pK_a successifs : 6,4 et 10,3

3°) Ecrire les réactions acide/base associées aux différents pK_a puis tracer un diagramme de prédominance puis un diagramme de distribution.

4°) Retrouver par le calcul le pH de l'eau distillée.

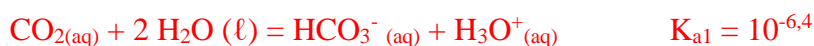
5°) Sous quelle forme se trouve dissous le gaz carbonique dans l'eau minérale ? Dans la limonade ($\text{pH} = 2,5$) ?

CORRECTION

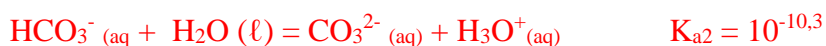
$$1^\circ) \text{CO}_{2(\text{g})} = \text{CO}_{2(\text{aq})} \quad K_{\text{eq}} = \frac{a(\text{CO}_{2\text{aq}})}{a(\text{CO}_{2\text{g}})} = \frac{[\text{CO}_{2\text{aq}}]}{P_{\text{CO}_2}} = 0,0337$$

$$2^\circ) [\text{CO}_{2(\text{aq})}] = K_{\text{eq}} \cdot P_{\text{CO}_2} = 0,0337 \cdot 3,5 \cdot 10^{-4} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} = C \quad (\text{pC}=4,9)$$

3°) C'est le premier équilibre acido-basique qui est responsable de l'acidité de l'eau distillée : on dira que c'est la réaction prépondérante.



L'ion hydrogénocarbonate base conjuguée de "l'acide carbonique" est l'acide pour la réaction suivante : c'est donc un ampholyte.



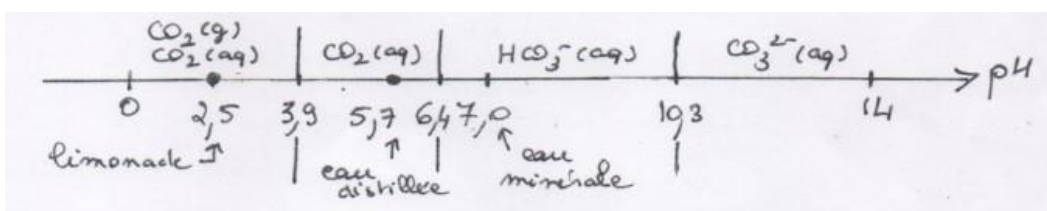
A $\text{pH} = 5,5$ l'avancement de cet équilibre est complètement négligeable comme on peut le constater en envisageant les diagrammes de prédominance ou de distribution.

4°) Flacon ouvert ; $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$ fixe : RPE : $\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$

$$\text{Eq :} \quad C \text{ fixe} \quad h \quad h \quad K_a = h^2/C$$

$$\text{pH} = 1/2 (\text{pK}_a + \text{pC}) = 1/2 (6,4 + 4,9) = 5,7$$

(On peut vérifier que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable car $\text{pH} < 6,5$)



5°)

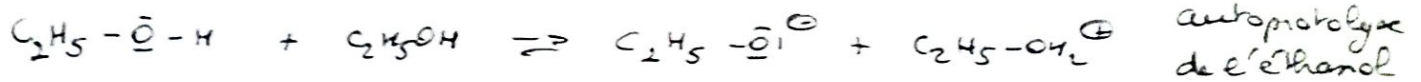
Exercice 1.

Acide + Solvant \rightleftharpoons Base + Proton solvate-

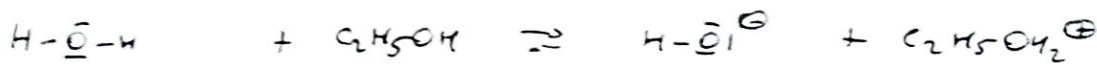
a) dans l'eau: proton solvate H_3O^+



b) dans l'éthanol: proton solvate $C_2H_5-OH_2^+$



autoprotolyse de l'éthanol



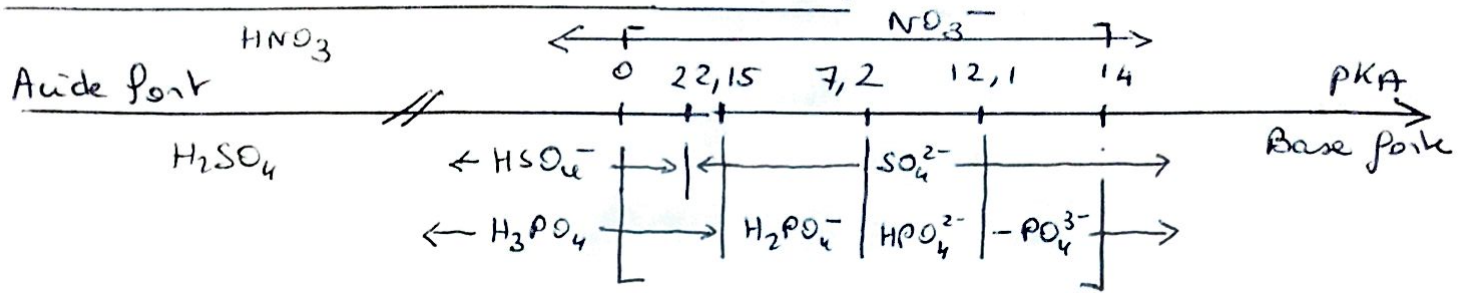
Exercice 2

X	I	Br	Cl	F
$K_A = \frac{K_e}{K_B}$	10^{11}	10^5	10^7	$3,6 \cdot 10^{-4}$
pK _A	-11	-9	-7	3,4

pK_A < 0 bases indépendantes (ds l'eau)

0 < pK_A < 14
base faible dans l'eau.

Exercice 3: Acides minéraux



Exercice 4: Solutions d'acides forts.

a) Mélange d'HCl V_1, C_1 et d' HNO_3 V_2, C_2
 Concentrations tenant compte de la dilution: 3CS

$$C_1^* = [Cl^-] = \frac{V_1 C_1}{V_1 + V_2} = \frac{10,0 \times 0,0100}{35,0} = 0,00286 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C_2^* = [NO_3^-] = \frac{V_2 C_2}{V_1 + V_2} = \frac{25,0 \times 0,0200}{35,0} = 0,0143 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[H_3O^+] = C_1^* + C_2^* \text{ (proviens des 2 acides forts)}$$

$$= 0,0171 \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \underline{pH = 1,8}$$

b) la mesure du pH donne $h = C_1^* + C_2^*$
 la mesure de la conductivité donne :

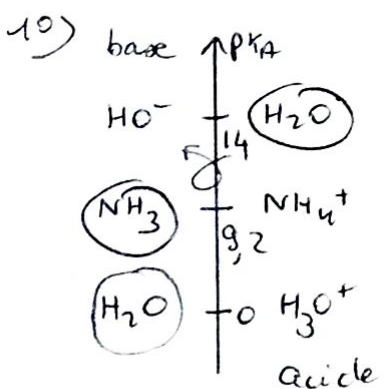
$$\gamma = \lambda^0(Cl^-) C_1^* + \lambda^0(NO_3^-) C_2^* + \lambda^0(H_3O^+) (C_1^* + C_2^*)$$

Système de 2 équations à 2 inconnues C_1^*, C_2^*
 donc une solution unique (C_1^*, C_2^*)

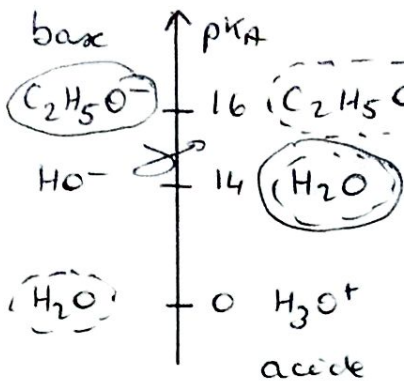
AN prévue: $\gamma = (76,3 \times 2,86 + 31,4 \times 14,3 + 349,8 \times 17,1) \cdot 10^{-4}$

$$\underline{\gamma = 0,723 \text{ S.m}^{-1}}$$

Exercice 5: Etats d'équilibres.

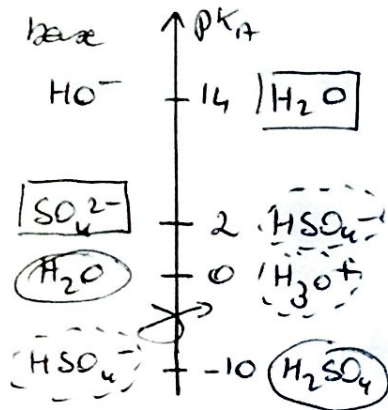


$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$ eq peu avancée.
 NH_3 base faible peu protonée
 $K_{eq} = 10^{-4,8}$



$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \nrightarrow$
acide indifférent dans l'eau.

--- $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HO}^-$
base forte détruite dans l'eau en
exès: réaction quantitative $K_{eq} = 10^2$

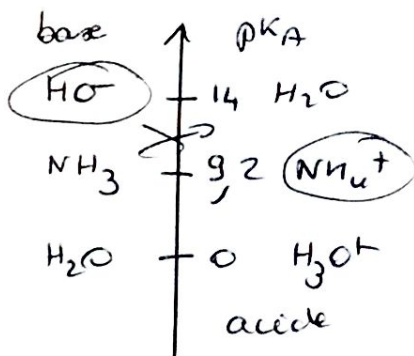


--- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ $K_{eq} = 10^{10} \gg 1$
acide fort détruit dans l'eau,
suivre de

--- $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ $K_{eq} = 10^{-2} \ll 1$
équilibrée, peu avancée

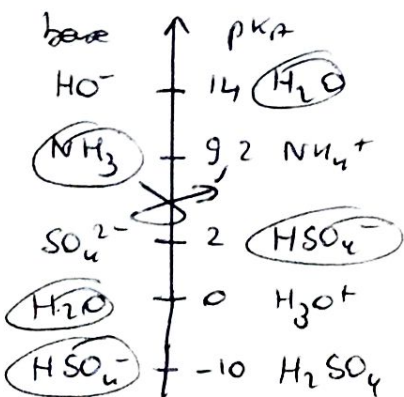
--- $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{HO}^-$ $K_{eq} = 10^{-12} \ll 1$
très peu avancée dans l'eau

b) Mélanges:



$\text{NH}_4^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 $K_{eq} = 10^{4,8} \gg 1$ quantitative.

(par exemple en mélangeant du
chlorure d'ammonium NH_4Cl et
de la soude)

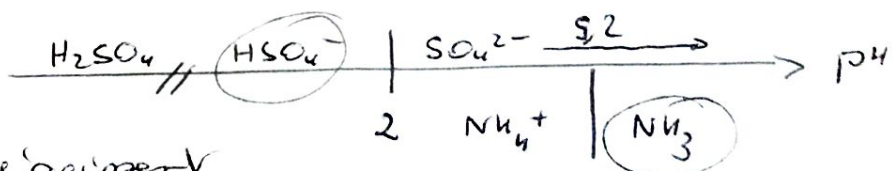


$\text{NH}_3 + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$
 $K_{eq} = 10^{3,2} \gg 1$ quantitative.

Remarque:

Dir. de p. red.

NH_3 et HSO_4^- réagissent
quantitativement car les DP sont disjointes.



Ch 2 : Les réactions acide-base en solutions aqueuses

Série 2 : Exercices corrigés sur les calculs de pH

Exercice 1 : Solutions d'acide ou de base forte

Remarque : pour déterminer le pH d'une solution d'acide ou de base forte dans les conditions usuelles de concentration, l'utilisation du formalisme de la réaction prépondérante n'est pas utile, d'autant plus qu'il introduit une lourdeur dans la présentation.

- Calculer le pH d'une solution millimolaire d'acide nitrique.
 $C_i = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est appelée concentration nominale.
- Même question pour une solution de potasse.
- Les formules utilisées précédemment peuvent-elles encore être appliquées si on envisage une solution très diluée où l'acide ou la base ne sont présents qu'à l'état de traces ? Donner alors un ordre de grandeur du pH.

Pour aller plus loin : remarque hors programme, à sauter en première lecture

Pour préciser le pH d'une telle solution très diluée, il est désormais utile de chercher la RPE traduisant l'équilibre du système, ce qui va conduire à résoudre une équation du second degré.

- Etablir une équation du 2nd degré en h dépendant de C_i permettant le calcul du pH

Exercice 2 : Solutions d'acides faibles (concentrations usuelles)

Tous les pK_a sont donnés à 25°C.

- HF** ($pK_a(\text{HF}/\text{F}^-)=3,2$)

Calculer le pH des solutions d'acide fluorhydrique de concentration nominale : 10^{-1} ; 10^{-3} et $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Donner dans chaque cas le coefficient de dissociation de l'acide fluorhydrique, conclure.

- PhOH** ($pK_a(\text{PhOH}/\text{PhO}^-)=9,9$)

On considère une solution de phénol dans l'eau.

Calculer le pH et le degré de dissociation pour la concentration $C_i = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- CHCl₂COOH** ($pK_a=1,3$)

Même question pour une solution d'acide dichloroacétique de concentration $C_i = 5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 3 : Solutions de base faible classique (concentrations usuelles)

Calculer le pH des solutions de diméthylamine ($pK_a=11,0$) de concentrations C_i :

10^{-1} ; 10^{-2} et $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

a) pH des solutions d'acide nitrique

$$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^- \quad (\text{Réaction quantitative})$$

EF : / Ci Ci **pH = pCi = 3,0**

$$\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{HO}^- \quad (\text{Réaction quantitative})$$

EF : / Ci Ci **pOH = pCi = 3,0 donc pH = pKe - pC = 11,0**

En réalité dans un tel milieu **pH ≈ 7** et c'est l'autoprotolyse de l'eau qui détermine cette valeur, c'est-à-dire que c'est la RPE.

RPQ : $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$

NSE : / Ci Ci

$$\text{RPE:} \quad 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \quad K_e=10^{-14} = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$$
$$\mathbf{h} = \mathbf{C}\mathbf{i} + \mathbf{w}$$

Cette réaction fait apparaître des ions OH^- dont on n'avait absolument pas tenu compte $w = \frac{K_e}{h}$

On en déduit l'équation à résoudre : $h = Ci + \frac{K_e}{h}$ soit $h^2 - Ci h - K_e = 0$

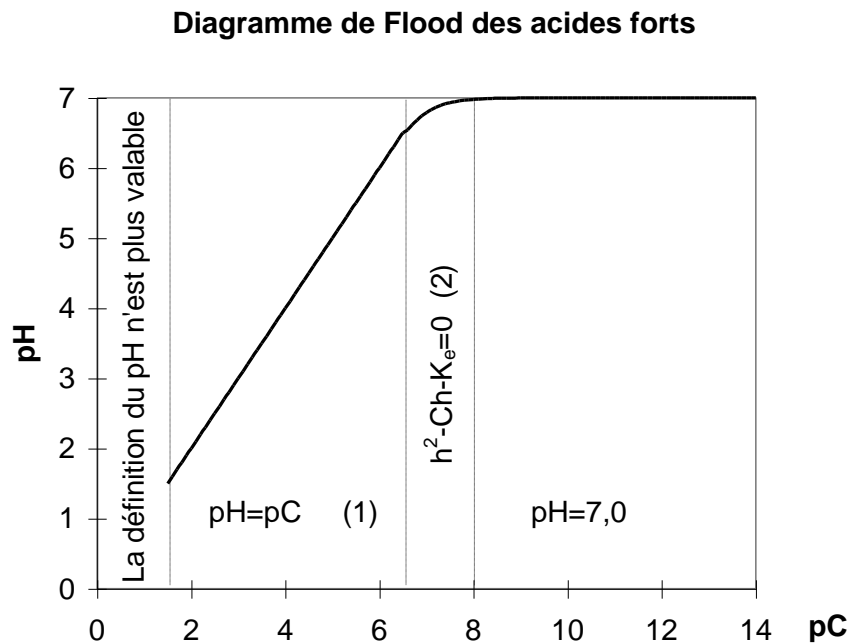
La formule approchée $h \approx C_i$ consiste à négliger $\frac{K_e}{h}$ devant C_i c'est à dire $[OH^-]$ devant $[H_3O^+]$

ce qui est valable si $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10 [\text{OH}^-]$ (milieu nettement acide) soit $\text{pH} < 6,5$ donc pour $\text{pC} < 6,5$

CONCLUSION : Diagramme de Flood (hors programme)

Cette équation du 2nd degré $h^2 - C_i h - K_e = 0$ est valable quel que soit l'acide fort considéré, pour toute concentration.

On peut alors tracer pour un acide fort un diagramme logarithmique donnant le pH en fonction de la concentration de la solution d'acide, qui résume les résultats :



Pour des solutions trop concentrées ($C > 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) la définition du $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ n'est en réalité pas valable car on ne peut confondre activité et concentration : le pH réel mesuré est supérieur à celui calculé par la relation $\text{pH} = \text{pC}$.

Zone 1 : La formule approchée $\text{pH} \approx \text{pC}$ donne un calcul approché valable tant que le pH est nettement acide $\text{pH} < 6,5$.

Zone 2 : Pour $6,5 < \text{pH} < 7,0$ soit $6,5 < \text{pC} < 8,0$ on doit impérativement résoudre l'équation du second degré

Zone 3 : Pour $\text{pC} > 8,0$ on peut écrire $\text{pH} \approx 7,0$ c'est-à-dire le pH de l'eau pure

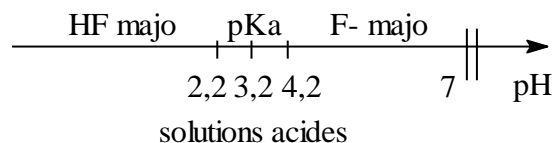
Dans cette zone 3 l'approximation faite consiste à considérer cette fois que $\frac{K_e}{h}$ devient prépondérant devant C_i : $\frac{K_e}{h} \gg C_i$

on a alors $\frac{K_e}{h} \approx h$ soit $h = \sqrt{K_e}$ soit $\text{pH} = 7,0$ c'est si $\frac{K_e}{h} > 10 C$ soit $C < 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\text{pC} > 8$)

Si l'acide est trop dilué la solution reste neutre.

Exercice 2 : Solutions d'acides faibles (concentrations usuelles)

a) Un acide faible classique : HF pKa moyen



Eq : $C_i - h$ $C_i \alpha$ $C_i \alpha = h$ $K_a = \frac{h^2}{C_i - h}$ soit $h^2 + K_a h - K_a C_i = 0$ (2)

Ce calcul nécessite la résolution de l'équation du second degré uniquement si l'acide est partiellement dissocié : $2,2 < \text{pH} < 4,2$

- $C_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 2,12 \approx \underline{2,1} < 2,2$ donc l'acide est en réalité peu dissocié

$$\alpha = \frac{h}{C_1} = 10^{-1,1} = 0,079 < 0,1 \quad (\text{on trouve } 0,76 \text{ avec l'eq (2)})$$

Un calcul approché est en fait suffisant : $K_a \approx \frac{h^2}{C}$ soit $\text{pH} \approx \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}C_i)$ (1)

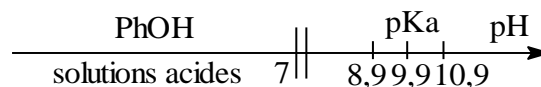
- $C_2 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 3,27 \approx \underline{3,3}$
 $\alpha = \frac{h}{C_2} = 0,54$ l'acide est bien partiellement dissocié
- $C_3 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 5,01 \approx \underline{5,0} = \text{p}C_i > 4,2$

L'acide faible est entièrement dissocié, il se comporte comme un acide fort : $\alpha = 0,985 \approx 1$

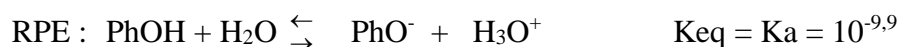
Il n'était donc pas nécessaire de résoudre l'équation du second degré. $\boxed{\text{pH} = \text{p}C_i = 5,0}$ (3)

(sauf pour trouver la valeur précise de α)

b) Un acide faible très faible : pKa grand > 8



La dissociation de l'acide dans l'eau pure sera toujours négligeable car $\text{pH} < 7$ forcément.

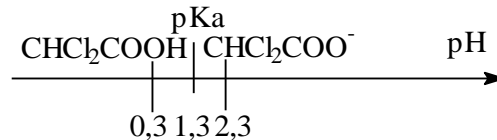


Eq : C_i $C_i \alpha$ $C_i \alpha = h$ $K_a \approx \frac{h^2}{C}$ soit $\text{pH} \approx \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}C)$ (1)

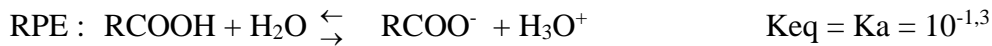
$$C_i = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 6,1$$

$$\alpha = \frac{h}{C_i} = 10^{-3,95} = 1,1 \cdot 10^{-4} \quad \text{la réaction est effectivement peu avancée}$$

c) **Un acide faible presque fort : pKa petit < 2**



La dissociation de l'acide dans l'eau pure sera toujours très grande, sauf si l'acide est ultra concentré

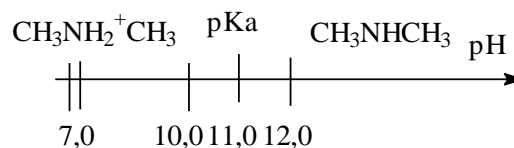


Eq : / Ci $\text{Ci} = h$ $\text{pH} = \text{pCi} = 2,3$ (3)

On est juste à la limite où il n'est plus nécessaire de résoudre l'équation du second degré (2), sinon on trouve $\text{pH} = 2,34$ et $\alpha = 0,916$ en la résolvant, puisqu'on se contente d'un seul chiffre après la virgule, c'était inutile pour le pH mais pas pour α .

Exercice 3 : Solutions de base faible classique (concentrations usuelles)

pKa = 11,0



Notation allégée (BH⁺/B)



Eq : $\text{Ci} - w$ $\text{Ci}\alpha$ $\text{Ci}\alpha = w$ $\text{Kb} = \frac{w^2}{\text{Ci} - w}$ soit $w^2 + \text{Kb} w - \text{Kb} \text{Ci} = 0$ (2)

Ce calcul nécessite la résolution de l'équation du second degré uniquement si la base est partiellement protonée : $10,0 < \text{pH} < 12,0$

- $\text{C}_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pOH} = 2,02$ soit $\text{pH} \approx \underline{12,0}$ donc la base est peu protonée
 $\alpha = \frac{w}{\text{C}_1} = 0,095$

Un calcul approché est en fait suffisant : $\text{Kb} \approx \frac{w^2}{\text{C}}$ soit $\text{pOH} \approx \frac{1}{2} (\text{pKb} + \text{pCi})$ (1)

- $\text{C}_2 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pOH} = 2,57$ soit $\text{pH} \approx \underline{11,4}$
 $\alpha = \frac{w}{\text{C}_2} = 0,27$ la base est bien partiellement protonée

- $\text{C}_3 = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pOH} = 5,0 = \text{pCi}$ soit $\text{pH} = 9,0 < 10,0$

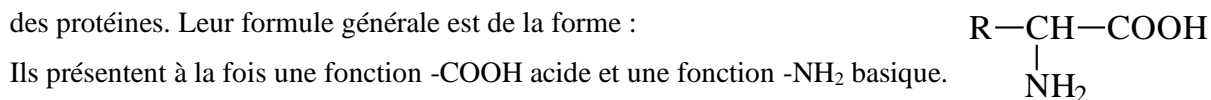
La base faible est entièrement protonée, elle se comporte comme une base forte : $\alpha = 0,990 \approx 1$

Il n'était donc pas nécessaire de résoudre l'équation du second degré. $\text{pOH} = \text{pCi} = 5,0$ (3)

(sauf pour trouver la valeur précise de α)

Exercice 4 : Les acides aminés ont une forme zwitterionique de type ampholyte !

Les acides aminés sont des composants essentiels de l'organisme puisqu'ils entrent dans la composition des protéines. Leur formule générale est de la forme :



La forme neutre $\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{CO}_2\text{H}$ est une forme qui est en fait "contredite" par certaines propriétés physiques, notamment leur point de fusion, particulièrement élevé.

Leur forte solubilité dans l'eau également ne plaide pas pour cette forme "neutre".

Il existe en fait un équilibre entre cette forme neutre et une forme zwitterionique :



On obtient un "chlorhydrate" en faisant réagir mole à mole l'acide aminé avec de l'acide chlorhydrique.

On obtient ainsi un composé encore plus soluble dans l'eau que la forme amphion : il y a eu en fait protonation de la fonction amine (pK_a voisin de 9).

Mais lors de la première déprotonation du chlorhydrate c'est la fonction acide qui se déprotonne (pK_a inférieur à 4) : on obtient l'amphion.

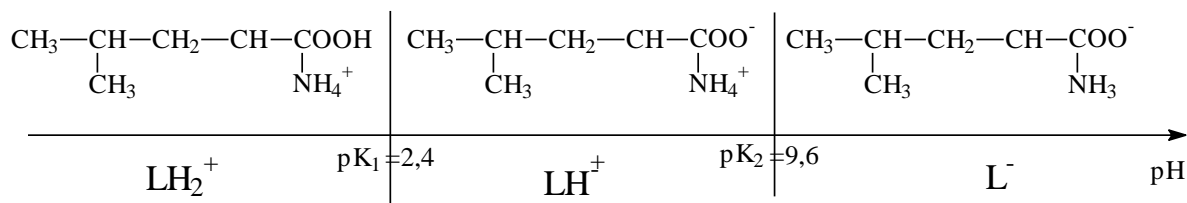
Etudions par exemple, la leucine : l'acide 2-amino-4-méthylpentanoïque : $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
C'est un acide aminé qui joue un rôle particulier dans la construction musculaire.

a) La forme protonée de la leucine correspond à un diacide ($\text{pK}_1=2,4$ et $\text{pK}_2=9,6$).

En déduire les couples acido-basiques qui correspondent aux deux pK_a de la leucine.

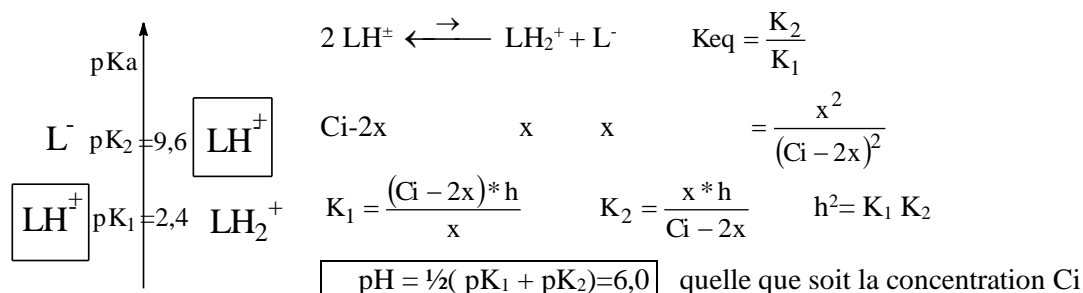
Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques LH_2^+ , LH^\pm et L^- en fonction du pH.

La notation LH^\pm correspondant au zwitterion.



b) Déterminer le pH d'une solution de leucine préparée par dissolution de quelques grammes de solide dans un verre d'eau pure. $M = 131 \text{ g.mol}^{-1}$. Pourquoi ce pH est-il indépendant de la concentration ?

C'est le pH de l'ampholyte (globalement neutre), encore appelé pH isoélectronique.



Ex : 3g de leucine dans 250 mL (un verre) d'eau : $\text{Ci} = \frac{3}{131 \cdot 0,25} = 9,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (C° usuelle)

Ch 2 : Les réactions acide-base en solutions aqueuses

Série 3

Exercice 1 : Solutions d'acide benzoïque ($pK_a = 4,2$)

On réalise une solution (homogène) d'acide benzoïque ($M = 122 \text{ g.mol}^{-1}$) dans l'eau, de concentration introduite $C = 2,5 \text{ g.L}^{-1}$ (solubilité $3,3 \text{ g.L}^{-1}$) ; la mesure du pH de la solution donne 3,0.

En déduire approximativement les concentrations des espèces présentes dans la solution.

Même question pour une solution de concentration introduite $C = 2,5 \text{ mg.L}^{-1}$ dont le pH est cette fois de 4,8.

Sous quelle forme se trouvera l'acide benzoïque dans une solution saturée ? En présence d'une solution de soude millimolaire imposant un pH 11 ?

Exercice 2 : L'acide sulfurique

L'acide sulfurique est souvent considéré (pour simplifier) comme un diacide fort en solution diluée. Justifier en déterminant les concentrations à l'équilibre dans une solution de concentration introduite en acide sulfurique à 10^{-2} ou $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 3 : Préparation et utilisation d'une solution tampon

On mélange 10,0 mL d'une solution d'ammoniaque à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ et 5,0 mL d'une solution de chlorure d'ammonium à $0,45 \text{ mol.L}^{-1}$. $pK_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

a) Calculer le pH de ce mélange.

b) Que se passe-t-il si on ajoute 85 mL d'eau à cette solution ?

On calculera les concentrations des espèces majoritaires et le pH de la solution.

c) Aux 100 mL de la solution précédente, on ajoute 1 mL d'une solution de soude à 1 mol.L^{-1} .

Calculer le nouveau pH.

Comparer la variation de pH avec celle que provoquerait le même ajout à 100 mL d'eau.

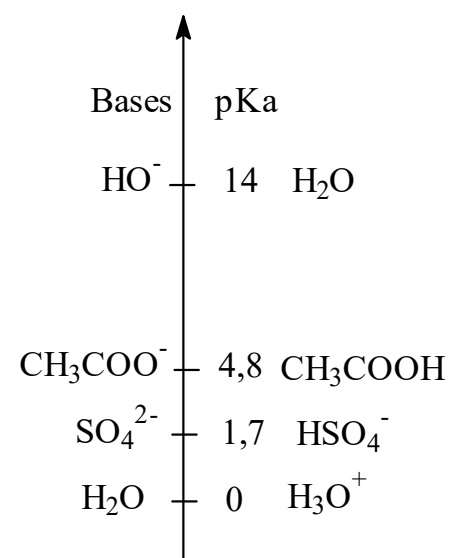
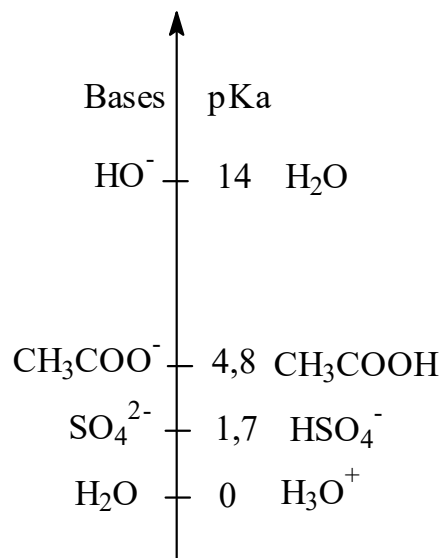
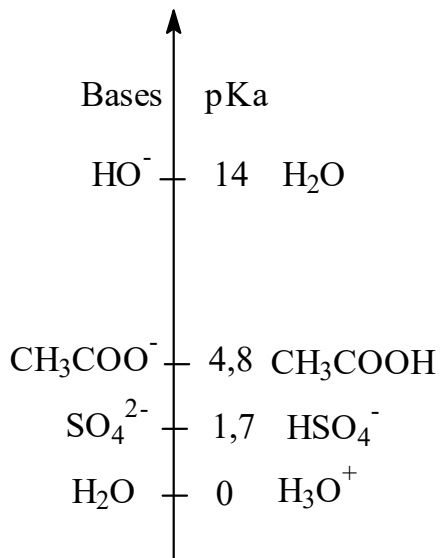
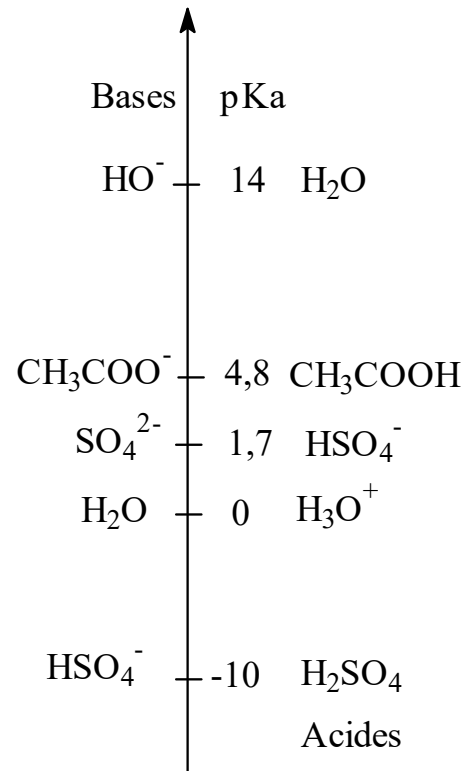
d) Dans les 100 mL de tampon (question b) on ajoute 3 gouttes de phénolphthaléine (indicateur coloré H_2In en solution dans l'éthanol : $0,1 \text{ g.L}^{-1}$; $M = 318 \text{ g.mol}^{-1}$; $pK_{a1} < 0$; $pK_{a2} = 9,4$)

Quelle est la couleur de la solution ? Calculer les concentrations à l'équilibre des espèces acido-basiques de l'indicateur coloré : $[\text{HIn}^-]$ et $[\text{In}^{2-}]$

Exercice 4 : Calculer le pH du mélange suivant : (utiliser les diag pages suivantes)

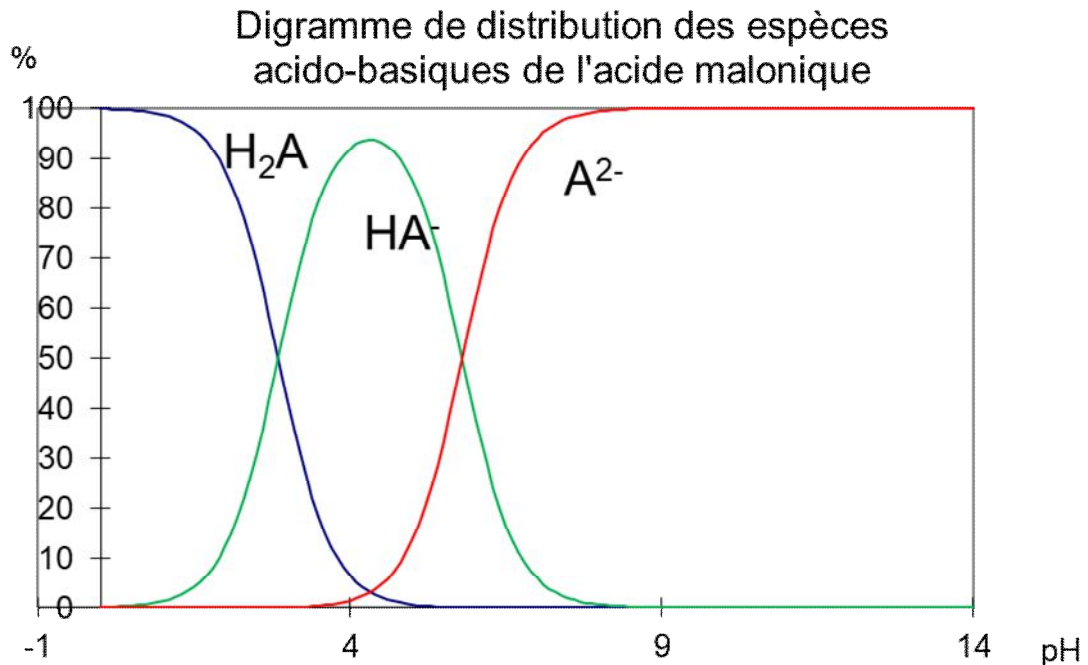
Potasse ($0,3 \text{ mol.L}^{-1}$) + acide acétique ($0,3 \text{ mol.L}^{-1}$) + acide sulfurique ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$)

Données : $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ $pK_{a2} = 2$; $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$: $pK_a = 4,8$



Exercice 5 : Etude d'un diacide : l'acide malonique

On donne le diagramme de distribution des espèces acido-basiques de l'acide malonique (acide propanedioïque)



1°) Donner sa formule semi-développée ; justifier qu'il s'agisse d'un diacide. Ecrire les formules semi-développées des anions AH^- et A^{2-}

2°) Exploitation du diagramme de distribution :

- a) Déterminer les pK_a des deux couples
- b) Déterminer le pH pour lequel la concentration de AH^- est maximale et estimer les pourcentages respectifs des différentes espèces à ce pH.

3°) Calcul théorique :

- a) En écrivant la conservation de la matière quel que soit le pH établir une expression littérale reliant $C/[\text{AH}^-]$, K_{a1} , K_{a2} et h .
- b) En déduire le pH pour lequel la concentration de AH^- est maximale.
- c) Vérifier qu'on a alors les deux autres concentrations égales. En déduire que le milieu est le siège d'une autoprotolyse autre que celle de l'eau. Est-elle avancée ou non ?