

Exercice 4 : pH et constante d'acidité de l'acide formique

- $\text{HCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- A l'équilibre, $\text{pH} = 2,65$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
D'après les coefficients stoechiométriques : $[\text{HCO}_2^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 $[\text{HCO}_2\text{H}]_f = C - [\text{HCO}_2^-]_f$ $[\text{HCO}_2\text{H}]_f = 2,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
$$K_A = \frac{[\text{HCO}_2^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{HCO}_2\text{H}]_f}$$
- $K_A = 1,7 \cdot 10^{-4}$ $\text{p}K_A = -\log K_A$ $\text{p}K_A = 3,7$

Exercice 5 : Taux d'avancement final et constante d'acidité de l'acide lactique

- $$\begin{array}{cccc} & \text{H} & & \text{H} \\ & | & & | \\ \text{H} & - \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & = & \text{O} \\ & | & & | & & | \\ & \text{H} & & \text{O} & & \text{O} \\ & & & | & & | \\ & & & \text{H} & & \text{H} \end{array}$$
- $\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{O}_3\text{H}_5^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- Pour 1L de solution, $x_{\text{max}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
Comme $\tau = 0,147$ et que $x_f = \tau \cdot x_{\text{max}}$ alors $x_f = 0,735 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
 $[\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_5^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x_f / V$ $[\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_5^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,735 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
et $[\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_6] = C - x_f / V$ $[\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_6] = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- $$K_A = \frac{[\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_5^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{C}_3\text{O}_3\text{H}_6]_{\text{éq}}}$$
 $K_A = 1,3 \cdot 10^{-4}$ $\text{p}K_A = -\log K_A$ $\text{p}K_A = 3,9$

Exercice 6 : pH d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium

- $\text{NaOH} (\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq})$
- Matériel :** spatule, coupelle de pesée, balance, entonnoir, fiole jaugée de 500 mL, pissette d'eau distillée, pipette simple et petit bécher, papier Joseph et agitateur de verre
 - Peser 0,24 g de soude
 - Transvaser dans la fiole jaugée à l'aide de l'entonnoir et rincer la coupelle et l'entonnoir au-dessus de la fiole
 - Remplir la fiole d'eau distillée jusqu'au trait de jauge, en terminant à l'aide d'une pipette simple
 - Nettoyer les parois avec du papier Joseph, homogénéiser. C'est prêt !
- $\text{HO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{HO}^-$
 $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = n / V = m / MV$ $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 0,012 \text{ mol/L}$
Or $\text{pH} = \text{p}K_e + \log [\text{HO}^-]$ $\text{pH} = 12$
- Après dilution d'un facteur 10 $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 0,0012 \text{ mol/L}$
 $\text{pH} = \text{p}K_e + \log [\text{HO}^-]$ $\text{pH} = 11$

Exercice 7 : Solution d'acide chloroacétique

- La réaction de l'acide chloroacétique avec l'eau est limitée donc il s'agit d'un **acide faible** (il réagit faiblement avec l'eau).
- $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{ClCO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Pour 1L de solution, $x_{\text{max}} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
Comme $\tau = 0,23$ et que $x_f = \tau \cdot x_{\text{max}}$ alors $x_f = 4,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
 $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ $\text{pH} = 2,4$
- $$K_A = \frac{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}]_{\text{éq}}}$$
 avec $[\text{CH}_2\text{ClCO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,735 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
et $[\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}] = 1,365 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$
 $K_A = 1,2 \cdot 10^{-3}$ $\text{p}K_A = -\log K_A$ $\text{p}K_A = 2,9$
- $\text{pH} < 3,4 - 1$ donc la forme acide de l'hélianthine domine : la solution se colore en rouge.

Exercice 8 : L'aspirine

- Dans l'estomac, c'est la forme acide qui prédomine ($\text{pH} < \text{pK}_A - 1$), dans le duodénum, c'est la forme basique qui prédomine ($\text{pH} > \text{pK}_A - 1$) et dans le sang c'est la forme basique qui prédomine ($\text{pH} > \text{pK}_A - 1$).
- Dans l'estomac : $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[A^-]}{[A]}$ donc $\frac{[A^-]}{[A]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A}$ $\frac{[A^-]}{[A]} = 10^{-2}$

Exercice 9 : Diagramme de distribution

- $\text{pH} = \text{pK}_A + \log [B] / [A] \Leftrightarrow \text{pH} - \text{pK}_A = \log [B] / [A]$
Si $\text{pH} > \text{pK}_A + 1 \Leftrightarrow \log [B] / [A] > 1 \Leftrightarrow [B] / [A] > 10$ donc [B] est au moins 10 fois supérieure à [A].
Si $\text{pH} < \text{pK}_A - 1 \Leftrightarrow \log [B] / [A] < -1 \Leftrightarrow [B] / [A] < 10^{-1}$ donc [A] est au moins 10 fois supérieure à [B].
- $\text{pH} = \text{pK}_A \Leftrightarrow \log [B] / [A] = 0 \Leftrightarrow [B] / [A] = 1 \Leftrightarrow [B] = [A]$
donc $\text{pH} = \text{pK}_A$ lorsque l'acide et la base sont en concentrations égales.
- Pour $\text{pH} = 4,0$: $[C_6H_5CO_2H] = 55\% C$ et $[C_6H_5CO_2^-] = 45\% C$
- Pour $\text{pH} = 4,0$ $K_A = \frac{[C_6H_5CO_2^-]_{\text{éq}} [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[C_6H_5CO_2H]_{\text{éq}}} = \frac{0,45C \cdot 10^{-\text{pH}}}{0,55C} = \frac{0,45}{0,55} 10^{-\text{pH}}$ $K_A = 8,2 \cdot 10^{-5}$ et $\text{pK}_A = 4,1$
- Soit x le pourcentage d'acide : $[C_6H_5CO_2H] = x \cdot C$ et $[C_6H_5CO_2^-] = (1 - x) \cdot C$
 - $[C_6H_5CO_2H] / [C_6H_5CO_2^-] = 10 \Leftrightarrow x / 1 - x = 10$ donc $[C_6H_5CO_2H] = 0,91 C$ donc $\text{pH} = 2,5$
vérification : $\text{pH} = \text{pK}_A + \log [B] / [A]$ $\text{pH} = 3,1$
 - $[C_6H_5CO_2H] / [C_6H_5CO_2^-] = 0,1 \Leftrightarrow x / 1 - x = 0,1$ donc $[C_6H_5CO_2^-] = 0,91 C$ donc $\text{pH} = 6,1$
vérification : $\text{pH} = \text{pK}_A + \log [B] / [A]$ $\text{pH} = 5,1$

Exercice 10 : Solution de phénolate de sodium

- $C_6H_5ONa (s) \rightarrow C_6H_5O^- (aq) + Na^+ (aq)$ dissolution du solide
 $C_6H_5O^- + H_2O = C_6H_5OH + HO^-$ réaction acido-basique avec l'eau
- La mise en solution a libéré des ions HO^- donc l'eau est devenue basique.
- $\text{pH} > \text{pK}_A + 1$ donc la forme basique prédomine : la base est peu dissociée (base faible).
- $\text{pH} = \text{pK}_A + \log [B] / [A]$ donc $\frac{[B]}{[A]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_A}$ $[B] / [A] = 20$
- L'ion phénolate est une base faible car il réagit faiblement avec l'eau (peu dissocié).
- $\star K = \frac{[C_6O_5^-]_{\text{éq}} [HO^-]_{\text{éq}}}{[C_6O_5H]_{\text{éq}}} = \frac{[C_6O_5^-]_{\text{éq}} [HO^-]_{\text{éq}} [H_{3O}^+]_{\text{éq}}}{[C_6O_5H]_{\text{éq}} [H_{3O}^+]_{\text{éq}}}$ $K = \frac{K_e}{K_A}$
- $\star K = 10^{-4} \ll 1$ La réaction avec l'eau est bien limitée.