10 Constante d'acidité d'un couple acide-base

L'ammoniac NH_3 (aq) est une base faible utilisée dans la composition des engrais.

1. Écrire l'équation chimique de l'équilibre dont K_A est la constante.
2. Donner l'expression de la constante d'acidité K_A du couple NH_4^+ (aq) / NH_3 (aq).
3. Calculer la valeur de cette constante K_A à 25 °C sachant que $pK_A = 9{,}2$ à cette température.

1) * $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

K_A : constante d'acidité : Acide sur l'eau

Remarque :

$NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$

constante d'equilib

$K = Q_{r,éq} = \dfrac{[NH_4^+]_{éq}}{[NH_3]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}} = \dfrac{1}{K_a}$

2) $K_A = \dfrac{[NH_3]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq}}$

3) $K_A = 10^{-pK_a} = 10^{-9{,}2} = 6{,}3.10^{-10}$

16 Un acide fort courant

On dissout $8{,}3 \times 10^{-2}$ mol de chlorure d'hydrogène HCl gazeux dans de l'eau afin d'obtenir un volume $V = 5{,}0$ l de solution d'acide fort de concentration c.

1. Écrire l'équation de la réaction qui modélise la transformation du chlorure d'hydrogène avec l'eau.
2. Comment appelle-t-on la solution obtenue ?
3. Calculer la concentration c.
4. Calculer les concentrations effectives $[HCl\ (g)]_f$, $[H_3O^+\ (aq)]_f$ et $[Cl^-\ (aq)]_f$.
5. Quelle est la valeur du pH de la solution obtenue ?

Pour un acide fort, la réaction est totale

$x_f = x_{max}$

1) $HCl_{(g)} + H_2O \rightarrow H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

2) C'est la solution d'acide chlorhydrique.

3) Calcul de c :

$c = \dfrac{n}{V} = \dfrac{8{,}3.10^{-2}}{5{,}0} = 1{,}7.10^{-2}$ mol/L c : concentration apporté en acide

4) $[HCl]_f = \dfrac{n^f_{HCl}}{V} = 0$ mol/L car la réaction totale $n^f_{HCl} = 0$ mol.

$[H_3O^+]_f = \dfrac{n^f_{H_3O^+}}{V} = \dfrac{x_f}{V}$ avec $n^f_{HCl} = n^i_{HCl} - x_f = 0 \Rightarrow x_f = x_{max} = n^i_{HCl}$

$\Rightarrow x_f = c \times V$

$\Rightarrow [H_3O^+]_f = \dfrac{c \times V}{V} = c$

et $[Cl^-]_f = c$

5) $pH = -\log\left(\dfrac{[H_3O^+]_f}{c^\circ}\right) = -\log [H_3O^+]_f$

donc $pH = -\log c$

$= -\log(1{,}7.10^{-2}) = 1{,}8$

mol/L pas pH

$[H_3O^+]_f = c^\circ \times 10^{-pH}$

$\Rightarrow 10^{-pH} = \dfrac{[H_3O^+]_f}{c^\circ}$

$\Rightarrow \log(10^{-pH}) = \log\left(\dfrac{[H_3O^+]_f}{c^\circ}\right)$

$\Rightarrow -pH =$

$\Rightarrow pH = -\log\left(\dfrac{[H_3O^+]_f}{c^\circ}\right)$

Remarque : Base forte $pH = 14 + \log c$

19 L'ammoniac

Pour obtenir une solution d'ammoniac utilisée comme produit nettoyant et détachant, on dissout dans un volume $V = 250$ mL d'eau une quantité de matière d'ammoniac $n = 2{,}5 \times 10^{-3}$ mol. Le pH de la solution obtenue vaut 10,6.

1. Calculer la concentration c en ammoniac apporté.
2. Calculer la concentration en quantité de matière d'ions hydroxyde $[HO^-(aq)]_f$ dans la solution.
3. Montrer que le taux d'avancement final τ peut s'écrire $\tau = \frac{[HO^-]_f}{c}$, puis calculer sa valeur.
4. En déduire si l'ammoniac est une base forte ou faible.

1) Calcul de c

$$C = \frac{n_{NH_3}}{V} = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-3}}{250 \cdot 10^{-3}} = 1{,}0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

2) Calcul $[HO^-]_f$:

C'est une solution aqueuse !

$$K_e = [H_3O^+]_f \times [HO^-]_f \Rightarrow [HO^-]_f = \frac{K_e}{[H_3O^+]_f} = \frac{K_e}{10^{-pH}}$$

NH_4^+/NH_3

$$\Rightarrow [HO^-]_f = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-14}}{10^{-10{,}6}} = 10^{-14+10{,}6} = 1{,}0 \cdot 10^{-3{,}4} = 4{,}0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

3) Equation de la réaction : $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$

Dernière ligne du tableau d'av. $n^f_{NH_3} = n^i_{NH_3} - x_f$ ($= 0$) ; $n^f_{NH_4^+} = x_f$; $n^f_{HO^-} = x_f$

Calcul de τ

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} \quad \text{avec} \begin{cases} n^f_{HO^-} = x_f \\ \text{Si réaction totale} \\ n^f_{NH_3} = n^i_{NH_3} - x_{max} = 0 \\ \Rightarrow x_{max} = n^i_{NH_3} = C \times V \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{n^f_{HO^-}}{V} = \frac{x_f}{V} \Rightarrow [HO^-]_f = \frac{x_f}{V}$$

$$\Rightarrow x_f = V \times [HO^-]_f$$

donc $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{\cancel{V} \times [HO^-]_f}{C \times \cancel{V}} =$

$$\Rightarrow \tau = \frac{[HO^-]_f}{C}$$

$$\Rightarrow \tau = \frac{4{,}0 \cdot 10^{-4}}{1{,}0 \cdot 10^{-2}} = 4{,}0 \cdot 10^{-2} = 4\,\%$$

Autre méthode

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{x_f}{C \times V} = \frac{x_f / V}{C}$$

$$\tau = \frac{[HO^-]_f}{C}$$

4) $\tau \neq 1$ (100 %) la base est une base faible.
(NH_3)

21 L'aspirine

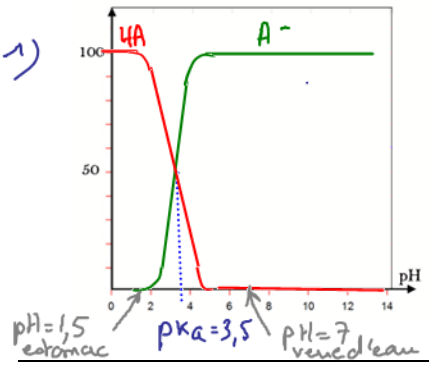
L'aspirine ou acide acétysalicylique est l'acide d'un couple que l'on notera AH (aq) / A^- (aq) de $pK_A = 3{,}5$.

1. Représenter le diagramme de prédominance du couple de l'aspirine.
2. Quelle forme de l'aspirine prédomine dans un verre d'eau de pH égal à 7,0 ? et dans l'estomac (pH = 1,5) ?

de cours

Si pH < pka alors la forme acide AH prédomine.
Si pH > pka alors la forme basique A^- prédomine
Si pH = pka alors les 2 espèces AH et A^- cohabitent

1)

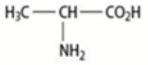


2) Dans un verre d'eau, le pH = 7. D'après le diagramme de prédominance, l'aspirine se trouve sous sa forme basique A^- car pH > $pK_a = 3{,}5$

Dans l'estomac, pH = 1,5 < pKa. L'aspirine se trouve donc sous sa forme acide AH

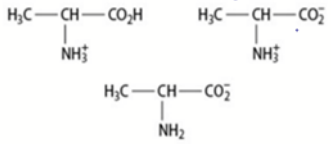
22 Un acide alpha-aminé

L'alanine est un acide alpha-aminé dont la formule est :



1. Recopier la formule de cet acide alpha-aminé, puis entourer les groupes caractéristiques en les nommant et en indiquant s'ils ont des propriétés acides ou basiques en solution.

2. En solution, l'alanine peut donner trois formes selon le pH :



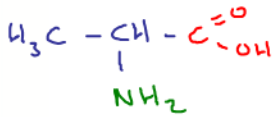
Constituer les deux couples acide-base auxquels appartiennent ces espèces.

3. Les pK_A associés à ces deux couples ont pour valeurs $pK_{A1} = 2,3$ et $pK_{A2} = 9,9$. Attribuer ces valeurs aux deux couples constitués précédemment.

4. Tracer le diagramme de prédominance de l'alanine.

5. Quelle forme de l'alanine prédomine dans une solution de pH = 11,2 ?

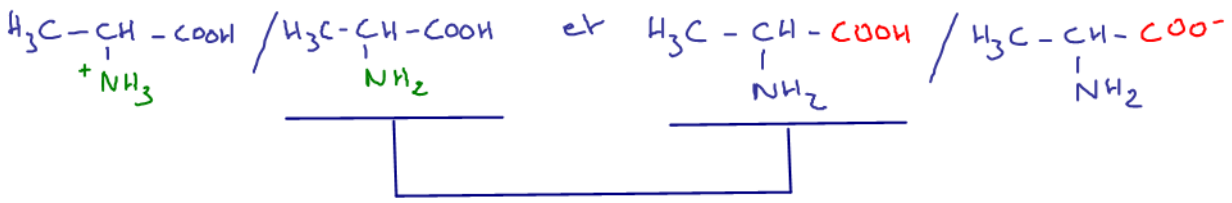
1)



$-C^{=O}_{\backslash OH}$ groupe carboxyle caractéristique des acides carboxyliques
C'est l'acide
$-C^{=O}_{\backslash OH} = -C^{=O}_{\backslash O^-} + H^+$

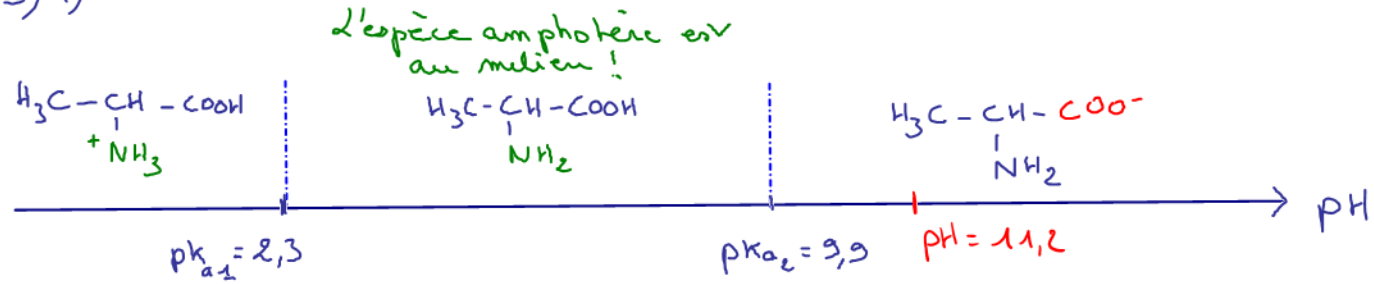
$-NH_2$ groupe amino caractéristique des amines
Comme NH_3 l'ammoniac $-NH_2$ possède un caractère basique
$-NH_2 + H^+ = -\overset{+}{N}H_3$

2) Couples acide / base



L'astuce est de chercher l'espèce chimique amphotère : la base du 1er couple et l'acide du 2ème

3) 4)



Donc le pK_a du couple $H_3C-\underset{+NH_3}{CH}-COOH / H_3C-\underset{NH_2}{CH}-COOH$ est $pK_{a1} = 2,3$

et le pK_a du couple $H_3C-\underset{NH_2}{CH}-COOH / H_3C-\underset{NH_2}{CH}-COO^-$ est $pK_{a2} = 9,9$

Remarque : L'espèce $H_3C-\underset{+NH_3}{CH}-COOH$ est un diacide

5) Si pH = 11,2 alors, d'après le diagramme de prédominance, c'est la forme $H_3C-\underset{NH_2}{CH}-COO^-$ qui prédomine.

33 **La composition d'un détartrant** DÉMARCHES DIFFÉRENCIÉES

Un détartrant est une solution d'acide éthanoïque de concentration en quantité de matière $c = 8{,}0 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}.

Données : CH_3CO_2H (aq) / $CH_3CO_2^-$ (aq) ; $pK_A = 4{,}8$.

1. a. Exprimer les concentrations effectives de l'acide éthanoïque, de sa base conjuguée et des ions oxoniums en fonction de la concentration en quantité de matière c et du taux d'avancement final τ de la transformation entre l'acide et l'eau.

b. Montrer que le taux d'avancement final τ obéit à l'équation suivante :

$$c \cdot \tau^2 + K_A \cdot \tau - K_A = 0$$

2. a. Calculer les concentrations en quantité de matière effectives de l'acide éthanoïque, de sa base conjuguée et des ions oxoniums.

b. Calculer la valeur du pH de cette solution et la comparer à la valeur mesurée pH = 3,0.

1 a) A savoir refaire les yeux fermés !

$$CH_3CO_2H + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$$

ou pour simplifier l'écriture

$$AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

Dernière ligne du tableau d'avancement

$$n^f_{AH} = n^i_{AH} - x_f \quad \text{(Excès)} \qquad \boxed{n^f_{A^-} = n^f_{H_3O^+} = x_f}$$

De plus si la réaction est totale alors

$$n^f_{AH} = n^i_{AH} - x_{max} = 0 \Rightarrow \boxed{x_{max} = n^i_{AH} = C \times V}$$

et le taux d'avancement

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} \Rightarrow x_f = \tau \times x_{max}$$

$$\Rightarrow \boxed{x_f = C.V.\tau}$$

Donc les concentrations effectives, c'est-à-dire à la fin de la réaction peuvent s'écrire :

$$\begin{cases} [AH]_f = \dfrac{n^f_{AH}}{V} = \dfrac{n^i_{AH} - x_f}{V} = \dfrac{C.V - CV\tau}{V} = \dfrac{C\cancel{V}(1-\tau)}{\cancel{V}} = C(1-\tau) \\ [H_3O^+]_f = [A^-]_f = \dfrac{n^i_{H_3O^+}}{V} = \dfrac{n^i_{A^-}}{V} = \dfrac{x_f}{V} = \dfrac{C \times \cancel{V}.\tau}{\cancel{V}} = C.\tau \end{cases}$$

1b) Exprimons la constante d'acidité K_a

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_f \times [A^-]_f}{[AH]_f}$$

Ici l'état final est un état d'equilibre

$$[H_3O^+]_f = [H_3O^+]_{éq}$$

On remplace

$$K_a = \frac{(C.\tau)^2}{C(1-\tau)} \Rightarrow K_a = \frac{C^{\cancel{2}}.\tau^2}{\cancel{C}(1-\tau)}$$

$$\Rightarrow K_a.(1-\tau) = \boxed{C\tau^2 = K_a(1-\tau)}$$

donc $C\tau^2 = K_a - K_a.\tau$

$\Rightarrow C.\tau^2 + K_a.\tau - K_a = 0$ on obtient donc un polynome du second degré en τ.

avec $K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-4,8} = 1{,}6.10^{-5}$

et $C = 8{,}0.10^{-2}$ mol/L

Résolution du polynome

$$\Delta = K_a^2 - 4C \times (-K_a) = K_a^2 + 4CK_a$$

$$= (1{,}6.10^{-5})^2 + 4 \times 8{,}0.10^{-2} \times 1{,}6.10^{-5}$$

$$= 5{,}1.10^{-6}$$

$$\Rightarrow \tau_1 = \frac{-K_a + \sqrt{\Delta}}{2C} = \frac{-1{,}6.10^{-5} + \sqrt{5{,}1.10^{-6}}}{2 \times 8{,}0.10^{-2}}$$

$$\Rightarrow \tau_1 = 1{,}4.10^{-2} = 1{,}4\%$$ d'acide est faible

$$\Rightarrow \cancel{\tau_2 = \frac{-K_a - \sqrt{\Delta}}{2C} < 0}$$ Impossible

On peut donc maintenant calculer les concentrations effectives

$[AH]_f = C(1-\tau) = 8{,}0.10^{-2}(1-1{,}4.10^{-2}) = 7{,}9.10^{-2}\,mol/L$

$[H_3O^+]_f = [A^-]_f = C.\tau = 8{,}0.10^{-2} \times 1{,}4.10^{-2} = 1{,}1.10^{-3}\,mol/L$

3) Calcul du pH

$pH = -\log\frac{[H_3O^+]_f}{C^\circ} = -\log\frac{1{,}1.10^{-3}}{1} = 2{,}95 \simeq 3{,}0$. Cela correspond à la mesure du pH.

26 Composition d'une solution d'acide benzoïque

L'acide benzoïque est un acide faible de formule brute $C_7H_6O_2$. C'est un conservateur alimentaire parfois utilisé comme additif sous le code E210.

On considère une solution d'acide benzoïque de volume V et de concentration en quantité de matière $2{,}0 \times 10^{-3}$ mol · L^{-1} à la température de 25 °C.

Données : $C_7H_6O_2$ (aq) / $C_7H_5O_2^-$ (aq) ; $pK_A = 4{,}2$ à 25 °C.

1. Exprimer les concentrations effectives d'acide benzoïque $[C_7H_6O_2\,(aq)]_f$ et de sa base conjuguée $[C_7H_5O_2^-\,(aq)]_f$ en fonction du taux d'avancement final τ de la transformation entre l'acide benzoïque et l'eau.
2. Établir l'équation à laquelle obéit le taux d'avancement final τ de la transformation.
3. Résoudre cette équation pour déterminer le taux d'avancement final τ.
4. Calculer les concentrations effectives d'acide benzoïque $[C_7H_6O_2\,(aq)]_f$ et de sa base conjuguée $[C_7H_5O_2^-\,(aq)]_f$.

Equation de la réaction

$$C_7H_6O_2 + H_2O \rightleftharpoons C_7H_5O_2^- + H_3O^+$$

* $n^f_{ab} = n^i_{ab} - x_f$ | $n^f_{ab^-} = n^f_{H_3O^+} = x_f$ ||

Si la réaction est totale

$n^f_{ab} = n^i_{ab} - x_{max} = 0$

$x_{max} = n^i_{ab} = C \times V$

$[\ ]_f$ en f° : x_f

$[ab]_f = \frac{n^f_{ab}}{V} = \frac{n^i_{ab} - x_f}{V} = \frac{C \times V - x_f}{V} = \frac{C \times V}{V} - \frac{x_f}{V} = C - \frac{x_f}{V}$

$[ab^-]_f = \frac{n^f_{ab^-}}{V} = \frac{x_f}{V}$

$[H_3O^+]_f = \frac{n^f_{H_3O^+}}{V} = \frac{x_f}{V}$

$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} \Rightarrow x_f = x_{max} \times \tau$

$\Rightarrow x_f = C \times V \times \tau$

$$\boxed{\begin{aligned} &\Rightarrow [ab^-]_f = [H_3O^+] = \frac{x_f}{V} = \frac{C \times \cancel{V} \times \tau}{\cancel{V}} = C \times \tau \\ &\Rightarrow [ab]_f = \frac{C \times V - C \times V \times \tau}{V} = \frac{CV}{V} - \frac{CV\tau}{V} = C - C\tau = C(1-\tau) \end{aligned}}$$

C en facteur

2) * $K_A = \frac{[ab^-]_f \times [H_3O^+]_f}{[ab]_f} = \frac{C \times \tau \times C \times \tau}{C(1-\tau)} = \frac{C^{\cancel{2}} \times \tau^2}{\cancel{C} \times (1-\tau)} = \frac{C \times \tau^2}{1-\tau}$

3) Résolution

$K_A \times (1-\tau) = C\tau^2 \Rightarrow K_A - K_A\tau = C\tau^2$

$\Rightarrow C\tau^2 + K_A\tau - K_A = 0$

$\Delta = K_A^2 - 4 \times C \times (-K_A)$

$= K_A^2 + 4CK_A$

$\tau_1 = \frac{-K_A + \sqrt{\Delta}}{2C} = 0{,}16$

$\cancel{\tau_2 = \frac{-K_A - \sqrt{\Delta}}{2C}} < 0$

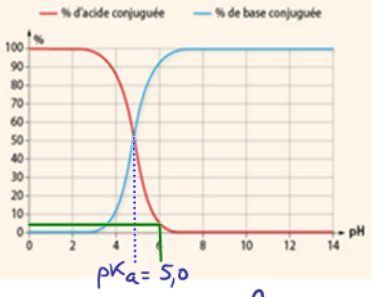
28 L'acide caprique

L'acide caprique est un acide carboxylique de formule brute $C_{10}H_{20}O_2$, présent en petite quantité dans le lait de chèvre. Il est en revanche abondant dans les huiles tropicales comme l'huile de noix de coco et l'huile de palmiste. L'acide caprique est, entre autres, responsable des bienfaits pour la santé attribués à l'huile de coco. Le diagramme de distribution du couple $C_{10}H_{20}O_2$ (aq) / $C_{10}H_{19}O_2^-$ (aq) est donné ci-contre.

1. Déterminer la valeur du pK_A du couple auquel appartient l'acide caprique.

2. a. Déterminer le pourcentage de chaque espèce conjuguée dans un lait de chèvre de pH = 6,0 et de concentration en quantité de matière d'acide caprique $c = 1{,}52 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1}.

b. En déduire la concentration en quantité de matière de chaque espèce conjuguée dans cette solution.



1) On détermine le pKa de ce couple graphiquement.

A pH = pKa les 2 espèces cohabitent [AH] = [A⁻] c'est-à-dire 50% de l'acide et 50% de la base.

donc on lit pKa = 5,0

2.a) A pH = 6 ; on a pH > pKa la forme basique $C_{10}H_{19}O_2^-$ prédomine.

On pourrait dire qu'il y a 100% de la forme basique et 0% de la forme acide

Mais, si l'on regarde précisement le graphique on note que le pourcentage d'acide est de 5%

Donc il y a 95% de la forme basique.

Remarque :

En fait le pH = 6 est proche du pKa = 5,0 donc même si pH > pKa il y a encore de l'acide. C'est le cas pour pKa-1 < pH < pKa+1

2.b)

Concentration de l'acide

$[acide]_f = 0{,}05 \times C = 0{,}05 \times 1{,}52.10^{-2} = 7{,}6.10^{-4}$ mol/L

$[base]_f = 0{,}95 \times C = 0{,}95 \times 1{,}52.10^{-2} = 1{,}4.10^{-2}$ mol/L