

C7- ACIDES FAIBLES ET BASES FAIBLES
COUPLES ACIDE-BASE & CONSTANTE D'ACIDITE
TRAVAUX DIRIGES TERMINALE S

Masses molaires en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{N}) = 14$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{Na}) = 23$.
Les solutions sont prises à 25°C .



1 Questions de cours

- Définir ce qu'est un acide de Brönsted, une base de Brönsted. Citer quelques exemples courants.
- Qu'est-ce qu'un acide faible ? Ecrire l'équation-bilan de sa réaction avec l'eau.
- L'éthylamine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) a un $\text{pK}_a = 10,7$. Quelle est l'espèce chimique prédominante dans une solution de pH : 2,7 ? 10,7 ? 12,8 ?
- Comparer l'acidité de l'acide fluorhydrique HF ($\text{pK}_a = 3,2$) et de l'acide cyanhydrique HCN ($\text{pK}_a = 9,2$). Que dire de la basicité de leurs bases conjuguées ?
- Quels sont les couples de l'eau ? Quels sont les pK_a associés ?
- Qu'est-ce qu'un indicateur coloré ?
- Une solution aqueuse de base, de concentration $C_b = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a un pH = 11, 7. S'agit-il d'une base forte ou faible ?



2 Répondre par Vrai (V) ou Faux (F) en mettant une croix dans la bonne case.

| | V | F |
|--|---|---|
| a) Plus un acide faible est dilué, plus il se comporte comme un acide fort. | | |
| b) Les espèces présentes dans une solution d'acide éthanóïque sont seulement CH_3COO^- , H_3O^+ et OH^- . | | |
| c) Une solution aqueuse d'un acide AH de concentration $C_a = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a un pH = 3,8. Il s'agit donc d'un acide faible. | | |
| d) Plus un acide est fort, plus son pK_a est grand. | | |
| e) Plus une base est forte, plus elle est dissociée en solution aqueuse. | | |
| f) Une solution pour laquelle $\text{pH} = \text{pK}_a$ contient autant de moles de l'espèce HA (resp. BH^+) que de moles de l'espèce A^- (resp. HA_{aq}). | | |
| g) Une base est d'autant plus forte que le pK_a du couple considéré est petit. | | |
| h) L'aniline, dont le pK_a du couple est 4,6 est une base plus faible que l'ammoniaque ($\text{pK}_a = 9,2$). | | |

3 pKa du couple HF/F⁻

Le pH d'une solution d'acide fluorhydrique de concentration $C_A = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est égal à 2,6.
Calculer la constante d'acidité K_a du couple HF/F⁻, ainsi que son pK_a .

doro-cisse.e-monsite.com

4 Calcul de la constante d'acidité K_a à partir du pH et des concentrations initiales

Le pH d'une solution de méthanoate de sodium de concentration $C_b = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est égal à 7,9
Calculer les concentrations des espèces chimiques présentes dans la solution. En déduire la constante d'acidité K_a du couple $\text{HCOO}^-/\text{HCOOH}$, ainsi que son pK_a .



5 Calcul de la concentration initiale en fonction du pH et de pK_a

Donnée $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,8$

Une solution d'acide éthanóïque de concentration C_b a un pH = 3,9.
Calculer la concentration C_a de cette solution.

6 Mélange d'acide éthanoïque et d'éthanoïque de sodium

On mélange 20 mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C_a = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ avec un volume $V_a = 30 \text{ mL}$ d'une solution d'éthanoate de sodium obtenue en dissolvant une masse $m = 656 \text{ mg}$ d'éthanoate de sodium dans un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'eau pure.

Quel est le pH de la solution ?

7 pH de solutions d'acide et de base

Données : Les pK_a des couples acido-basiques



Ion méthylammonium / méthylamine acide éthanoïque / ion éthanoate

On dispose de cinq béchers contenant chacun une solution aqueuse d'un des composés cités ci-dessous. Les solutions sont de même concentration molaire.

| Numéro du bécher | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------|----------------|----------------------------|---------------------|---------------------|------------------|
| Nom du composé | Acide nitrique | Chlorure de méthylammonium | Ethanoate de sodium | Hydroxyde de sodium | Acide éthanoïque |

1) Ecrire les équations bilans des réactions de chacun de ces composés avec l'eau. En déduire quelles solutions sont acides et quelles solutions sont basiques.

2) Classer, par ordre de pH croissant, les cinq solutions. Justifier ce classement, sans calcul.

8 Calcul du pH d'un acide faible à partir du pK_a et de sa concentration C_a

Donnée : $pK_a (\text{CH}_3\text{COO}^- / \text{CH}_3\text{COOH}) = 4,8$

On considère une solution d'acide éthanoïque de concentration $C_a = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.

2) Montrer que le pH de cette solution peut se mettre sous la forme : $\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_a)$. Calculer sa valeur.

On admettra que la solution d'acide n'est ni trop diluée ni trop concentrée.

3) Calculer le coefficient d'ionisation α de l'acide éthanoïque dans cette solution.

9 Calcul du pH d'une base faible à partir du pK_a et de sa concentration C_b

Donnée : $pK_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$

On considère une solution d'ammoniac de concentration $C_b = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'ammoniac avec l'eau.

2) Montrer que le pH de cette solution peut se mettre sous la forme : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (pK_a + \log C_b)$. Calculer sa valeur. On admettra que la solution d'ammoniac n'est ni trop diluée ni trop concentrée.

3) Calculer le coefficient d'ionisation α de l'ammoniac dans cette solution.

10 Détermination expérimentale du pK_a d'un couple acido-basique

On souhaite étudier le couple acido-basique ion éthylammonium/éthylamine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$) noté ensuite BH^+ / B .

1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'eau sur le chlorure d'éthylammonium.

2) On place dans un bécher un volume $V_a = 50 \text{ mL}$ d'une solution de chlorure d'éthylammonium de

concentration $C_a = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On ajoute à l'aide d'une burette un volume V_b d'une solution aqueuse d'éthylamine de concentration $C_b = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. On relève à chaque fois le pH.

| | | | | | | | |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|
| V (mL) | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
| pH | 10,1 | 10,4 | 10,5 | 10,7 | 10,8 | 10,9 | 11,0 |

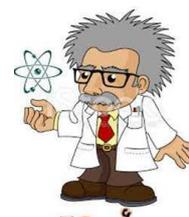
2. a- Tracer la courbe $\text{pH} = f\left(\log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}\right)$ et déterminer son équation.

2. b- En déduire la valeur du pK_a du couple BH^+/B .

11 Comparaison de la force de deux acides faibles

Une solution aqueuse d'acide benzoïque de concentration $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution aqueuse d'acide éthanoïque à $5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ont le même pH, égal à 3,0.

- 1) Ecrire pour chaque acide l'équation-bilan de sa réaction de dissociation dans l'eau.
- 2) Dire qualitativement lequel de ces deux acides est le plus dissocié.
- 3) Calculer le coefficient de dissociation de chaque acide.



12 Coefficient de dissociation et dilution

Donnée : Acide éthanoïque $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Une solution est formée d'acide éthanoïque à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On en prélève 10 mL et on complète à 100 mL avec de l'eau pure. On obtient ainsi une solution S'. On prélève 50 mL de S' et on complète à 500 mL toujours avec de l'eau pure. On obtient la solution S''.

- 1) Calculer la concentration de chaque solution S' et S''.
- 2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide avec l'eau.
- 3) Calculer pour les trois solutions le coefficient de dissociation. Conclure.

13 Etude d'un indicateur coloré

Un indicateur coloré est un acide faible ou une base faible d'un couple acide base dont les formes acide et bases conjuguées ont des couleurs ou teintes différentes.

L'hélianthine est, en solution aqueuse, un indicateur coloré qui peut être considéré comme un acide faible dont le couple acide/ base sera noté en abrégé HIn/In^- et a un pK_a égal à 3,8.

- 1) Donner l'équation chimique traduisant la réaction de l'hélianthine avec l'eau.
- 2) Définir la constante K_a et le pK_a de cet indicateur.
- 3) La couleur d'une solution contenant quelques gouttes d'hélianthine apparaît :

- rouge, couleur de sa forme acide, si $[\text{HIn}] > 10 [\text{In}^-]$
- jaune, couleur de sa forme basique, si $[\text{In}^-] > 10 [\text{HIn}]$.

Quelles sont les valeurs du pH qui délimitent la zone de virage de l'indicateur coloré ?

- 4) Dans quel type de dosage l'utilisation de cet indicateur est-elle la plus appropriée ?
- dosage d'une solution d'acide faible par une solution de base forte ?
 - dosage d'une solution de base faible par une solution d'acide fort ?

Justifier la réponse à l'aide d'un exemple.

- 5) Pourquoi, lors d'un dosage acide/base colorimétrique, utilise-t-on seulement quelques gouttes d'indicateur coloré ?



14 Détermination expérimentale de la constante d'acidité d'un couple acide-base

1) On prélève $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; on ajoute un volume variable V d'eau distillée.

- 1) Proposer un montage pour réaliser cette expérience.
- 2) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
- 3) Soit C la nouvelle concentration de la solution. Etablir la relation entre C , C_0 , V_0 et V .

4) On mesure le pH des solutions obtenues pour différentes valeurs de V. Compléter le tableau et tracer la courbe $\text{pH} = f(-\log C)$.

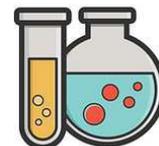
| | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| V(mL) | 0 | 10 | 20 | 40 | 60 | 90 |
| pH | 3,37 | 3,52 | 3,61 | 3,72 | 3,80 | 3,87 |
| C | | | | | | |
| $\text{pC} = -\log C$ | | | | | | |

4. a- Déterminer l'équation de la courbe obtenue.

4. b- Mettre cette équation sous la forme : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{constante} + \text{pC})$.

En déduire la valeur de la constante d'acidité K_a de l'acide éthanoïque et son pK_a .

15 Etude du couple acide benzoïque/ion benzoate : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$.



Couples acide/base :

Acide benzoïque/ion benzoate : $\text{pK}_a = 4,2$

Couples de l'eau : $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O} : \text{pK}_a = 0$; $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- : \text{pK}_a = 14$

1) On mesure le pH d'une solution S_1 d'acide benzoïque de concentration $C_a = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Le pH-mètre indique 3,1.

1. a- Pourquoi cette mesure permet-elle d'affirmer que l'acide benzoïque est un acide faible dans l'eau ? Justifier.

1. b- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'acide benzoïque avec l'eau.

Donner l'expression de la constante d'acidité K_a du couple considéré.

2) On mesure ensuite le pH d'une solution S_2 de benzoate de sodium de concentration $C_b = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On trouve $\text{pH} = 8,1$. Le benzoate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) est un corps pur ionique dont les ions se dispersent totalement en solution.

2. a- Pourquoi la mesure du pH réalisée permet-elle d'affirmer que l'ion benzoate est une base faible dans l'eau ? Justifier.

2. b- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'ion benzoate avec l'eau. Exprimer la constante de cette réaction et calculer sa valeur.

3) On ajoute à la solution S_1 quelques gouttes d'une solution de soude. Le pH prend alors la valeur 5,2.

3. a- Indiquer, sans calcul, en utilisant une échelle de pH, quelle est l'espèce du couple qui prédomine dans la solution obtenue.

3. b- Noter, sur une échelle des pK_a les différents couples acide/base qui interviennent dans la solution S_1 et dans la solution de soude.

3. c- Ecrire l'équation-bilan de la réaction acide base qui se produit lors du mélange de la solution S_1 et de la solution de soude.

- Calculer la constante de cette réaction.

- Dire si la réaction peut être considérée ou non comme totale.

doro-cisse.e-monsite.com

4) On réalise une solution S en mélangeant 20 cm^3 de solution S_1 et 20 cm^3 de solution S_2 .

A partir de la réaction se produisant lors du mélange, déduire, sans calcul, que la concentration l'acide benzoïque, dans la solution S, est égale à celle de sa base conjuguée. En déduire la valeur du pH de la solution S.

16 Mélange de deux acides faibles

On étudie le comportement de deux acides, l'acide éthanoïque CH_3COOH et l'acide méthanoïque HCOOH .

On donne : $\text{pK}_1 = \text{pK}_a$ pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^- : \text{pK}_1 = 4,8$;

$\text{pK}_2 = \text{pK}_a$ pour le couple $\text{HCOOH}/\text{HCOO}^- : \text{pK}_2 = 3,8$.

On mélange une solution aqueuse d'acide méthanoïque et une solution aqueuse d'acide éthanoïque.

1) Préciser, en justifiant, lequel des deux acides est le plus fort.

2) Montrer que, quels que soient les mélanges considérés, on a : $\frac{[\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = k \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$

k étant une constante que l'on déterminera. Montrer que la valeur de cette constante est en accord avec la réponse à la question précédente.

2) On mélange, 0,10 mol d'acide méthanoïque et 0,30 mol d'acide éthanoïque ; on complète à 1,0 L avec de l'eau pure. Le pH du mélange est 2,35.

3) En écrivant les équations de conservation de la matière pour HCOOH, d'une part, et CH₃COOH, d'autre part, calculer la concentration molaire volumique de chacune des espèces, sauf de l'eau, présentes dans la solution.

4) En utilisant les résultats précédents, montrer que la solution est électriquement neutre.

17 Détermination du pH d'un mélange de deux acides faibles.

Justification à posteriori d'approximations imposées pour la simplification des équations.

| Solutions | Acides | Formules | Constantes d'acidité | pK | Concentrations |
|----------------|------------|------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|---|
| S ₁ | éthanoïque | CH ₃ COOH | K ₁ = 1,8.10 ⁻⁵ | pK ₁ = 4,8 | } Dans le mélange S ₁ + S ₂ |
| S ₂ | benzoïque | C ₆ H ₅ COOH | K ₂ = 6,3.10 ⁻⁵ | pK ₂ = 4,2 | |

Remarques préliminaires : $\Delta pK < 3$, S₁ et S₂ sont des acides faibles de forces comparables.

Ainsi, les ions H₃O⁺ en provenance de S₁ et S₂ seront en quantités comparables dans le mélange. Par ailleurs, on négligera la dissociation de l'eau ; ce qui permettra de négliger [OH⁻] devant les autres concentrations dans l'expression de l'électroneutralité.

$\frac{\bar{C}_1}{K_1} > 10^2$ et $\frac{\bar{C}_2}{K_2} > 10^2$, les acides sont faiblement dissociés et on fera les approximations suivantes :

$$\bar{C}_1 \approx [\text{CH}_3\text{COOH}] \text{ et } \bar{C}_2 \approx [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]$$

$\bar{C}_1 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\bar{C}_2 = 2 \bar{C}_1$ sont les concentrations molaires volumiques respectives dans le mélange de S₁ et S₂.

1) Tenant compte de ces remarques préliminaires, démontrer que : $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 \bar{C}_1 + K_2 \bar{C}_2}$

2) Déduire le pH du mélange. Le fait d'avoir négligé [OH⁻] devant les autres concentrations se justifie-t-il à posteriori ? **(Extrait Bac CE 1997)**

18 Etude d'une solution d'acide benzoïque

On considère une solution aqueuse d'acide benzoïque C₆H₅COOH de concentration molaire volumique C_a = 5,0.10⁻² mol.L⁻¹. (On posera pC_a = -logC_a et C_a = 10^{-pC_a}). La constante d'acidité de cet acide est K_a = 6,31.10⁻⁵.



1) Calculer le pK_a de cet acide ainsi que le pC_a.

2) En considérant que la quantité de matière d'ions OH⁻ présents est négligeable devant celle des ions H₃O⁺ d'une part et puis d'autre part C_a très grande devant [H₃O⁺], Montrer que $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a}$; en déduire l'expression du pH de la solution et le calculer.

3) Définir le degré d'ionisation d'un acide. Le calculer pour la solution benzoïque.

4) On considère, de façon plus générale, un acide de formule AH, de concentration molaire volumique C_a et de constante d'acidité K_a.

4. a- En posant $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$, établir l'équation : $x^2 + K_a x - K_a C_a = 0$

4. b- Dans le cas où la concentration est très inférieure à K_a ($\frac{C_a}{K_a} \ll 1$), montrer que $[\text{H}_3\text{O}^+] = C_a$ et en déduire une expression simple du pH. Que vous suggère ce résultat ?

4. c- Dans le cas inverse ($\frac{C_a}{K_a} \gg 1$), montrer que : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pC}_a)$. Conclure. **(D'après Bac CE 1988)**