**Chapitre 8 : Constante d'acidité**

Ce chapitre traite les couples acido-basiques, de leur constante d'acidité et surtout comment déterminer cette constante afin de comparer les forces des différents acides et bases.

Indications sur les activités

Activité 1: détermination expérimentale d'une constante d'acidité

Exploitation :

1. 

2. 

3. n()f = n()f

= =10-pH

5. n(CH3COOH)f = n(CH3COOH)0 - n()f



6.



à partir de la valeur du pH trouvée on calcule la valeur de Ka

7. Il faut recalculer la valeur de Ka et on en conclut que cette valeur ne dépend pas de l'état initial du système.

Activité 2: force des acides

Exploitation:

1. 

2. xmax = cv = 1,0.10-3 mol

3.

4. τ = xf/xmax on doit trouver τ < 1 donc la réaction entre l'acide et l'eau n'est pas totale

5. 

comme τ = xf/xmax on doit trouver τ = 1 donc la réaction entre l'acide et l'eau est totale

6. plus le pKa est faible, plus le pH est petit et τ grand la réaction est l'acide et l'eau est totale

7. pour la solution d'acide éthanoïque pH > -logc

pour la solution d'acide chlorhydrique pH = -logc

8. La réaction est totale avec pour un acide fort alors que pour un acide faible la réaction n'est pas totale.

9. Pour comparer les forces des différents acides il suffit de comparer leur pKa ou leur pH ou leur τ.

Plus un acide est fort plus son pKa est faible, plus son pH est petit et plus le τ est grand.

Activité 3: détermination d'une constante d'équilibre

**1.** 

2. 





3.







4. 

5.

comme  donc

l'expression de la conductivité devient :





⇒ 



7.



K est le coefficient de proportionnalité et ne doit pas dépendre de l'état initial du système.

**Corrigés des exercices**

**acide fort ou faible? Base forte ou faible?**

Si HA est un acide fort alors il se dissocie totalement dans l'eau par conséquent pH = -logc

comme c = **5,0×10-3 mol/L** alors -logc vaut 2,3 cette valeur est inferieure au pH de la solution donc HA est un acide faible.

Si B est une base forte alors elle se dissocie totalement dans l'eau par conséquent

pH =pKe+logc

comme c = **5,0×10-3 mol/L** alors pKe +logc vaut 11,2 cette valeur est supérieure au pH de la solution donc Best une base faible.

**pH et concentration** [H3O+]

Le pH et la concentration des ions oxonium varient dans le sens inverse c'est-à-dire plus la + est élevée concentration des H3O plus le pH est faible et vice-versa.

Classons les concentrations par ordre croissant: 5,0.10-9 ; 2,5.10-6 ; 6,3.10-4

On conclut que la solution A de pHA = 3,2 a une concentration de 5,0.10-9 ; la solution B de pHB = 5,6 a une concentration de 2,5.10-6 et la solution C de pHC =8,3 une concentration de 6,3.10-4

**pH et concentration [HO-]**

Le pH et la concentration des ions hydroxyde varient dans le même sens c'est-à-dire plus la concentration des **HO-**est élevée plus le pH est grand.

On conclut que la solution A de pHA = 3,6 a une concentration de 6,3.10-8 ; la solution B de

pHB = 8,3 a une concentration de 2,5.10-4 ; la solution C de pHC =2,8 une concentration de 6,3.10-12 et la solution D de pHD =6,8 une concentration de 2,0.10-6 .

**pH et température**

1. à la température de 60°C le pKe vaut 13 donc la valeur du pH d'une solution aqueuse neutre vaut  donc 6,5
2. À cette température, une solution aqueuse dont le pH vaut 6,9 est basique car 6,9 > 

**Vrai ou faux**

1. Une solution aqueuse d'un monoacide de volume **V = 100 mL** a pour concentration **c = 0,01 mol/L ;**

a) Si la concentration en ion oxonium [H3O+]f = 0,010 mol/L, alors la dissociation de l'acide est totale. **Vrai**  
b) Si le taux d'avancement final τ=1 alors l'avancement final xf =10-3 mol. **Vrai**  
c) Si la constante d'acidité de l'acide est Ka = 10-3 et que le pH est 4, alors la concentration en base [A-] est 10 fois supérieure à la concentration en acide conjugué  [AH]. **Vrai**

***la valeur du pKa vaut -logKa = 3 or pH = 4 > pKa donc la base prédomine***d) Si τ = 0,5 alors le nombre de moles d'ion oxonium final est n(H3O+)f = 0,25 mol. **Faux**  
***τ = xf/xmax = 0,5 comme xmax vaut 10-3 mol alors xf = τ ×xmax = 5×10-3 mol***

1. Parmi les couples acide / base suivants, quel(s) est (sont) celui (ceux) qui est (sont) correctement écrit(s) ?  
   a) H2O / H3O+. **Faux *un couple acide-base s'écrit acide/base or*** H3O+ est un acide non une base

b) H2O / HO-. **Vrai**

c) H3O+ / HO-.  **Vrai**

d) HO-/ H3O+. **Faux**

1. La relation qui relie le pH d'une solution d'acide faible au pKa du couple AH / A- peut toujours s'écrire :  
   a) pKa = pH + log ([A-] / [AH] ). **Faux**

b) pH =pKa -[A-] / [AH]. **Faux**  
c)  pKa = pH + log ([A-] [H3O+]/ [AH] ) ; **Faux**

d) pH =pKa + log ([A-] / [AH] ). **Vrai**

1. La relation qui relie le pH d'une solution au pKe  de l'eau peut toujours s'écrire :  
   a) pKe = pH + log C. **Faux**

b) pH =pKe -C. **Faux**  
c)  pKe = pH + log ([HO-] **Vrai**

1. Pour le couple acide/base : HA/A- en solution aqueuse la constante d'acidité Ka vaut:

a)  **Faux**

b)  **Faux**  
c)   **Vrai**

**Comparaison des forces**

**pH - concentration - dilution -acide fort**

1. pH =-log [ H3O+ ]
2. pH = [ H3O+ ] =2,0×10-3 = 2,7
3. [ H3O+ ] = 10-pH = 10-3,5 = 3,16×10-4
4. n( H3O+) =[ H3O+ ] × V=3,16×10-4 × 20×10-3 =6,3×10-6 mol
5. [ H3O+ ] mélange = n( H3O+) / (V+V') = 6,3×10-6 /(20.10-3 +80. 10-3 ) = 6,3×10-5 mol

pH = -log[ H3O+ ] mélange = 4,2

**Comparaison des acides**

**A. L'acide fluorhydrique**

1. HF aq + H2O(l) = H3O+aq +F-aq.
2. La solution est électriquement neutre : [F-aq] =[H3O+aq].  
    = H3O+ [H3O+aq] + F- [F-aq] = (H3O+ + F)  [H3O+aq]= (H3O+ + F) [F-aq]   
   H3O+ = 3,50 10-2 SI ;  F = 5,54 10-3 SI.
3. [H3O+aq]=  / (H3O+ + F) = 2,2 10-2 / (3,50 10-2 + 5,54 10-3 ) = 0,54 mol m-3 = 5,4 10-4 mol/L.
4. K = [H3O+aq][F-aq] /[HF aq] = (5,4 10-4)2 / (1,0 10-3 - 5,4 10-4) =6,3 10-4.  
   K est  faible, la réaction de l'acide fluorhydrique avec l'eau est partielle.
5. = [H3O+aq] / C = 5,4 10-4 / 1,0 10-3 =0,54.

**B. L'aspirine, acide acéthylsalicylique, noté AH**.

1. AH aq + H2O(l) = H3O+aq +A-aq.
2. K = [H3O+aq][A-aq] /[AH aq].
3. n = m/M = 0,500 / 180 = 2,777 10-3 mol  
   C = n / V = 2,777 10-3 / 0,100 = 2,78 10-2 mol/L.
4. [H3O+aq] = [A-aq] = 10-pH =10-2,6 =2,51 10-3 mol/L ;   [AH aq] = C-[A-aq]  =2,78 10-2 -2,51 10-3 =2,53 10-2 mol/L.  
   K = 2,51 10-3 \* 2,51 10-3  / 2,53 10-2 ~ 2,5 10-4.
5. xmax = C V = 2,777 10-2 \* 0,100 = 2,78 10-3 mol.xf = 10-pH V =  10-2,6 \* 0,100 = 2,51 10-4 mol.  
   = xf  / xmax = 2,51 10-4 / 2,78 10-3 =0,090.  
   Ce taux est très inférieure à 1, la réaction de l'acide acéthylsalicylique sur l'eau est partielle.
6. Plus un acide se dissocie facilement dans l'eau plus son taux d'avancement final est grand donc c'est l**'acide fluorhydrique car son** 0,54 > 0,090

**Couple acide base ion ammonium / ammoniac**

1.

ions chlorures : Cl-

ions ammonium : NH4+

2. La masse m à peser m = C×V×M = 0,010×0,25×53,5 = 0,134 g

3. NH4+ + H2O NH3 + H3O+

4. 

pKa = Ka = 9,2

**Acide lactique**

1. AH + H2O A- + H3O+

2. xf = 10-pH×V=

3. ***τ = xf/xmax =***10-pH/C = 0,013

Comme ***τ<1***  la transformation n'est pas totale

4. 

5. 

6. Comme < 1 c'est Ah qui prédomine

réaction en solution aqueuse

**1. produit ionique de l'eau**

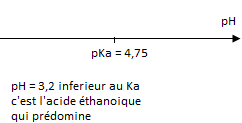
1.1 c'est la constante d'équilibre associée à l'équation de l'autoprotolyse de l'eau

1.2 Ke = 10-pKe = 10-14

**2. réaction de l'acide éthanoïque et de l'eau**

2.1<

2.2



2.3

2.3.a xf1 = 10-pH1= 10-pH1×V1 = 10-3,2×10-3 = 6,3×10-6 mol

2.3.b xmax1 = c1×V1 = 2,0×10-4 mol donc xf1 < xmax1

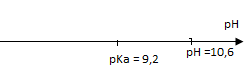
2.3.c τ1 = xf1 /xmax1 = 0,0315

2.3.d τ1 est très petit par conséquent la réaction est très limitée donc dans l'état final l'acide a faiblement réaction avec l'eau donc cohérent avec celui de la question 2.2

**3. réaction de l'ammoniac avec l'eau**

3.1 

3.2



pH > pKa alors c'est l'ammoniac qui prédomine

3.3

τ2 = xf2 /xmax2

= 3,98×10-4 mol.L

xf2 = n(HO-)f = ×V2=3,98×10-4×10.10-3 = 3,98×10-6 mol

xmax2 = c2V2 = 0,00010 mol

τ2 = 3,98×10-6 / 0,00010 = 0,0398

τ2 est très petit par conséquent la réaction est très limitée donc dans l'état final l'ammoniac a faiblement réaction avec l'eau donc cohérent avec celui de la question 3.2

**réaction acido-basique**

1. HCOOH + CH3-COO-  HCOO- + CH3-COOH

2.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| HCOOH + CH3-COO-  HCOO-  + CH3-COOH | | | | |
| EI | n1 | n2 | 0 | 0 |
| État en cours | n1-x | n2-x | x | x |
| EF | n1-xf | n2-xf | xf | xf |

3.

a l'équilibre 

4.



















6. 

**Identifier une espèce prédominante**

1. C6H5-COO- aq + H2O(l)  C6H5-COOH aq + HO-aq
2. Ka = 10-pKa = 10-4,2 =6,3.10-5
3. pH < pKa alors c'est l'acide benzoique qui prédomine
4. pH =pKa + log ([A-] / [AH] ) ⇒([A-] / [AH] ) = 10pH-pKa = 0,25 donc AH prédomine

**Acide faible**

1. C6H8O6 + H2O  C6H7O6- + H3O+

2. xf = 10-pH×V= 10-2,7×0,1= 0,0001996 mol

3. ***τ = xf/xmax =***10-pH/C =

C = n/V= m/MV = 0,88/176\*0,1 = 0,05 mol/L

***τ =*** 0,0001996/0,005 = 0,04 soit 4% d'acide dissocié. On conclut l'acide ascorbique est un acide faible.

4. Ka = = 8,29×10-5 ⇒ pKa = -logKa = 4,08

**Constante d'acidité de l'acide benzoïque**.

1. C6H5-COOH aq + H2O(l)---> C6H5-COO- aq + H3O+aq .   
   On considère un volume V de la solution d'acide benzoïque de concentration molaire c.
2. Ka = [C6H5-COO-][H3O+] / [C6H5-COOH].  
   [C6H5-COO-]=[H3O+] = xf / V ; [C6H5-COOH] = c -xf / V.  
   Ka = (xf / V)2 / (c -xf / V).
3. = xf / xmax = xf /(cV) ; Ka = ( c )2 / (c - c ) = 2c / (1-).
4.  =H3O+ [H3O+] +C6H5-COO-[C6H5-COO-].
5. a = H3O+ +C6H5-COO-.  
    =H3O+ xf / V +C6H5-COO-xf / V = a xf / V = a  c.
6. On trace la courbe représentant les variations de 2/c en fonction de /c pour les différentes solutions d'acide benzoïque.
7. La droite de linéarisation obtenue a pour équation  : 2/c = -2,7 10-3 /c +8,1 10-2.
8. Ka = 2c / (1-) avec t =  / (ac).  
   2c = Ka(1-) ; (  / (ac))2 c = Ka(1- / (ac)) ;  
   2 /  c = a2Ka(1- / (ac)) ; 2 /  c = a2Ka-  aKa/ c) ;  
   On identifie : a2Ka= 8,1 10-2 ; aKa =2,7 10-3.   
   a = 2,7 10-3/ Ka ; (2,7 10-3/ Ka)2 Ka= 8,1 10-2 ;  
   (2,7 10-3)2/ Ka= 8,1 10-2 ;   
   Ka= (2,7 10-3)2/ (8,1 10-2) =9,0 10-5.

|  |
| --- |
|  |

**L'eau distillée**

**1. pH de l’eau pure à 25°C**

**1.1.** autoprotolyse de l’eau : 2H2O() = H3O+ + HO–(aq)

**1.2.** Ke = [H3O+]éq . [HO–(aq)]éq.

Cette constante d’équilibre est appelée **produit ionique de l’eau**.

**1.3.1.** Ke = 1,0×10–7 × 1,0×10–7 = **1,0×10–14**

**1.3.2.** pH = – log[H3O+]éq

pH = – log (1,0×10–7) = **7,0**

**2. Eau distillée laissée à l’air libre**

**2.1.** Les couples acido-basiques mis en jeu sont : Couple 1 : CO2,H2O / HCO3–(aq)

et Couple 2 : H3O+ / H2O()

**2.2.** KA = 

**2.3.** pKA = – logKA = – log  *log(a.b) = log a + log b*

pKA = – log [H3O+]éq – log 

pKA = pH – log 

pH = pKA + log  relation (1)

**2.4.** D’après la relation 1, log  = pH – pKA

 = 10pH–pKA

 = 10(5,7 – 6,4) = 10 –0,7 = 0,20

 < 1, donc [HCO3–(aq)]éq < [CO2,H2O], ainsi l’espèce CO2,H2O prédomine sur HCO3–.

**2.5.** Diagramme de prédominance :

HCO3–

pH

6,4

CO2,H2O

pKA

**2.6.** Tableau d’avancement

**2.6.1.**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Équation de la réaction | | CO2,H2O + H2O() = HCO3–(aq) + H3O+ | | | |
| État du système chimique | Avancement (mol) |
| État initial  (mol) | 0 | c.V | solvant | 0 | 0 |
| État intermédiaire  (mol) | x | c.V – x | solvant | x | x |
| État final (à l’équilibre)  (mol) | xéq | c.V – xéq | solvant | xéq | xéq |

**2.6.2.** D’après l’équation chimique **[HCO3–(aq)]éq = [H3O+]éq**

Or [H3O+] = 10–pH

ainsi **[HCO3–(aq)]éq = 10–5,7 = 2,0×10–6 mol.L–1**

**2.6.3.** D’après 2.2. KA = 

avec [HCO3–(aq)]éq = [H3O+]éq = 10–pH, il vient KA =  donc [CO2,H2O]éq = .

Enfin KA = 10–pKA, soit [CO2,H2O]éq = 

**[CO2,H2O]éq =** 10(6,4 –2×5,7) = 10–5,0 = **1,0×10–5 mol.L–1**

**2.6.4.** [CO2,H2O]éq =  = c – [H3O+]éq = c – 10–pH

c = [CO2,H2O]éq + 10–pH

c = 1,0×10–5 + 10–5,7 = **1,2×10–5 mol.L–1**

**3. Influence de la composition atmosphérique**

**3.1.**  = ×1,013×105 = 38,494 = **38 Pa** avec deux chiffres significatifs.

**3.2.** [CO2,H2O]éq = k. 

[CO2,H2O]éq = 3,4×10–7 × 38,494 = **1,3×10–5 mol.L–1**

**3.3.** En 2.6.3., on a trouvé au laboratoire [CO2,H2O]éq = 1,0×10–5 mol.L–1 donc une concentration plus faible en dioxyde de carbone que celle obtenue avec de l’air à 0,038 % de CO2.

[CO2,H2O]éq est proportionnelle au pourcentage en dioxyde de carbone.

Ainsi l’air du laboratoire possède un pourcentage en dioxyde de carbone plus petit que 0,038 %