

Exercices

Exercice 1 — Reconnaître un couple

Deux espèces d'un couple acide-base diffèrent d'un seul ion hydrogène H^+ . Les propositions **(a)** HCl/Cl^- et **(c)** H_2O/HO^- sont donc des couples acide-base. La proposition **(b)** est un couple d'oxydoréduction ; les espèces de **(d)** ne sont pas conjuguées.

Exercice 2 — De la concentration au pH

La concentration est inférieure à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; on applique la définition donnée dans le cours :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[H_3O^+]}{c^\circ}\right) = -\log(4,0 \times 10^{-4}) = 3,4.$$

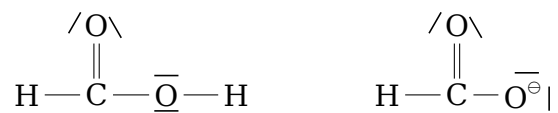
Exercice 3 — Du pH à la concentration

La relation réciproque établie dans l'encadré *Cap bac* donne :

$$[H_3O^+] = c^\circ 10^{-\text{pH}} = 1,00 \times 10^{-5,6} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Exercice 4 — Schéma de Lewis

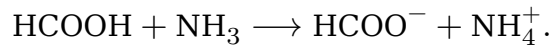
La base conjuguée est obtenue en retirant l'ion hydrogène H^+ porté par le groupe O-H. Il s'agit de l'**ion méthanoate** $HCOO^-$. Les formules semi-développées sont $H-COOH$ et $H-COO^-$.



Chaque oxygène de l'acide porte deux doublets non liants. Dans la forme de Lewis représentée pour l'ion méthanoate, l'oxygène lié par une liaison simple porte trois doublets et la charge négative. Les deux liaisons C-O sont en réalité équivalentes par mésomérie.

Exercice 5 — Équation de réaction

L'acide méthanoïque $HCOOH$ cède un H^+ : c'est l'acide. L'ammoniac NH_3 le capte : c'est la base. Leurs espèces conjuguées sont respectivement $HCOO^-$ et NH_4^+ :



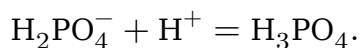
Les atomes et la charge électrique sont conservés.

Exercice 6 — Espèce amphotère

Dans le couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, l'ion H_2PO_4^- est l'acide :



Dans le couple $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, il est la base :



Il peut donc céder ou capter un H^+ : il est **amphotère**.

Exercice 7 — Échelle logarithmique

Avec $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ 10^{-\text{pH}}$:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{suc}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{sang}}} = 10^{7,4-1,5} = 10^{5,9} \simeq 7,9 \times 10^5.$$

Le suc gastrique est donc environ 8×10^5 , soit près d'un million de fois, plus concentré en ions oxonium que le sang.

Exercice 8 — Effet d'une dilution

Initialement :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ 10^{-2,0} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Après dilution au dixième, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, donc $\text{pH} = 3,0$. Une division de la concentration par 10 augmente ici le pH d'une unité.

Exercice 9

1. L'application formelle de la formule du cours donne :

$$\text{pH}_{\text{formel}} = -\log(0,50) = 0,30.$$

2. L'eau pétillante de pH 5,0 contient, dans l'approximation des solutions diluées,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ 10^{-5,0} = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Le rapport des concentrations indiquées vaut $0,50/(1,0 \times 10^{-5}) = 5,0 \times 10^4$. L'eau pétillante est donc **50 000 fois moins concentrée en ions oxonium** que le détartrant.

3. La valeur $0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dépasse le domaine $[\text{H}_3\text{O}^+] < 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ indiqué dans l'encadré de définition. À cette concentration, l'activité ne peut plus être assimilée à la concentration : 0,30 est une valeur formelle, pas une détermination quantitative fiable du pH réel.

Exercice de réflexion

1. Le second élève a raison : trois unités de pH correspondent à un facteur 10^3 sur la concentration en ions oxonium.

2.

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{limonade}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eau}}} = \frac{10^{-3,0}}{10^{-6,0}} = 10^3 = 1000.$$

La limonade est mille fois plus concentrée en ions oxonium.

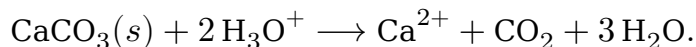
3. Un écart de 0,1 unité correspond à un facteur $10^{0,1} \simeq 1,26$. Entre les deux bornes 7,35 et 7,45, les concentrations diffèrent donc d'environ **26 %**, ce qui n'est pas négligeable.

Problème de Fermi — Érosion des statues de marbre

Raisonnons sur 1 m^2 . Une pluviométrie annuelle de $500 \text{ mm} = 0,50 \text{ m}$ apporte $0,50 \text{ m}^3 = 5,0 \times 10^2 \text{ L}$ d'eau par an. À pH 4 :

$$n(\text{H}_3\text{O}^+) \sim 10^{-4} \times 5,0 \times 10^2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol/an.}$$

L'équation de l'attaque du marbre est :



Ainsi, $n(\text{CaCO}_3) \sim 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol/an}$, soit, avec $M(\text{CaCO}_3) \sim 10^2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, environ $2,5 \text{ g/an}$. En prenant $\rho \sim 2 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$:

$$e_{\text{siècle}} \sim 100 \times \frac{2,5 \times 10^{-3}}{2 \times 10^3 \times 1} \sim 10^{-4} \text{ m} \sim 0,1 \text{ mm}.$$

L'ordre de grandeur est donc **un dixième de millimètre par siècle**. Cette estimation ne comptabilise que les ions oxonium libres déduits du pH ; les réserves d'acidité et les autres mécanismes d'érosion peuvent augmenter la perte réelle.

E.C.E. — Exploitation

1. La définition du pH donne, pour S_0 à S_3 : 2,0 ; 3,0 ; 4,0 ; 5,0.
2. Les valeurs mesurées sont 2,0 ; 3,0 ; 4,1 ; 5,0. L'écart maximal à la valeur attendue est 0,1 : les résultats sont compatibles avec l'incertitude de lecture $\pm 0,1$.
3. Les hausses mesurées sont 1,0 ; 1,1 ; 0,9 unité : chaque dilution au dixième augmente le pH d'environ une unité.
4. Les mesures sont compatibles, dans leur incertitude, avec $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ)$.

Programmation Python

La ligne à compléter est :

```
pH = [2.0, 3.0, 4.1, 5.0]
```

Le script place les points $(2,0;-2)$, $(3,0;-3)$, $(4,1;-4)$ et $(5,0;-5)$. Ils sont compatibles, à l'incertitude de mesure près, avec la droite théorique d'équation $\log([\text{H}_3\text{O}^+]/c^\circ) = -\text{pH}$ et de pente -1 .