

Exercices

Corrigé de l'exercice 1 — Fort ou faible ?

- (1) Seul l'acide **chlorhydrique** vérifie $\text{pH} = -\log(c/c^\circ) = 2,0$: sa réaction avec l'eau est totale, il est **fort**. Les deux autres ont un pH supérieur : ils sont faibles.
- (2) À même concentration, l'acide le plus dissocié donne le pH le plus bas : l'acide **fluorhydrique** (2,7) est plus fort que l'acide **méthanoïque** (2,9).
- (3) $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^\circ \times 10^{-2,9} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, d'où $\tau = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{1,3 \times 10^{-3}}{1,0 \times 10^{-2}} = 0,13$: l'acide méthanoïque n'est dissocié qu'à 13 %.

Corrigé de l'exercice 2 — Deux solutions courantes

- (1) Acide nitrique = acide **fort** : espèces dissoutes H_3O^+ et NO_3^- ; $\text{pH} = -\log(5,0 \times 10^{-3}) = 2,3$.
- (2) Soude = base forte : espèces Na^+ et HO^- , avec $[\text{HO}^-] = c$. Par le produit ionique,
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e (c^\circ)^2}{[\text{HO}^-]} = 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{ d'où } \text{pH} = 12,0.$$

Corrigé de l'exercice 3 — La vitamine C

- (1) Pour un acide fort, on aurait $\text{pH} = -\log(5,0 \times 10^{-3}) = 2,3$; or le pH mesuré (3,2) est supérieur : l'acide ascorbique est **faible**.
- (2) $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = c^\circ \times 10^{-3,2} = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{AH}] = c - 6,3 \times 10^{-4} = 4,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

$$K_A = \frac{(6,3 \times 10^{-4})^2}{4,4 \times 10^{-3}} = 9,1 \times 10^{-5}, \quad \text{p}K_A = 4,0.$$

- (3) $\text{pH} \approx 6 > \text{p}K_A$: la forme **basique** (ion ascorbate) prédomine dans l'intestin.

Corrigé de l'exercice 4 — La crampe du sportif

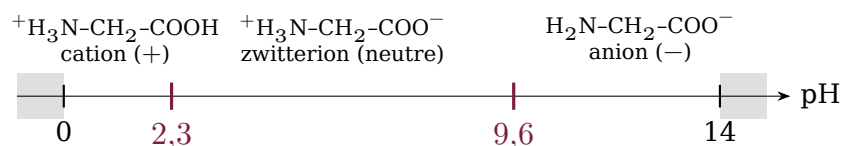
- (1) Frontière en $\text{pH} = 3,9$: AH prédomine à gauche, A^- (ion lactate) à droite.
- (2) $7,4 > 3,9$: l'espèce circule sous forme d'ion **lactate**. Parler d'« acide lactique » dans le sang est un abus de langage — c'est le lactate que l'on dose.
- (3) $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 10^{7,4-3,9} = 10^{3,5} = 3 \times 10^3$: moins d'une molécule sur trois mille sous forme acide.

Corrigé de l'exercice 5 — Choisir l'indicateur

- (1) Le saut de pH traverse d'un coup la zone de virage d'un indicateur bien choisi : le changement de couleur, franc et persistant, repère l'équivalence sans pH-mètre.
- (2) La zone de virage doit être incluse dans la partie raide du saut et encadrer $\text{pH}_E = 5,3$: seul le **rouge de méthyle** (4,2-6,2) convient. L'hélianthine (3,1-4,4) virerait après l'équivalence (pH déjà sous 4,4 seulement en fin de saut), la phénolphthaléine (8,2-10,0) est au-dessus du saut, le BBT (6,0-7,6) serait traversé avant l'équivalence.
- (3) Le milieu, jaune tant que $\text{pH} > 6,2$, vire au **rouge** de façon persistante à la goutte d'équivalence (titrage d'une base par un acide : le pH descend).

Corrigé de l'exercice 6 — La glycine n'existe pas (sous la forme qu'on écrit)

- (1) Les deux frontières se placent sur le même axe :



- (2) $\text{pH} < 2,3$: les deux groupes sont sous forme acide — **cation** $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (charge +). Entre 2,3 et 9,6 : carboxyle déprotoné, amine protonée — **ion double** ou **zwitterion** $^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$, globalement neutre mais portant deux charges. $\text{pH} > 9,6$: **anion** $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ (charge -).
- (3) La forme écrite $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ exigerait un carboxyle **acide** ($\text{pH} < 2,3$) et une amine **basique** ($\text{pH} > 9,6$) **en même temps** : les deux conditions sont incompatibles. Cette forme n'est prédominante à **aucun** pH — la molécule « telle qu'on l'écrit » n'existe pratiquement pas en solution. En particulier, dans tous les milieux biologiques (pH entre 2,3 et 9,6), la glycine est un **zwitterion**.

Corrigé de l'exercice 7 — L'état final sans équation du second degré

- (1) $Q_r = h * h / (c - h)$ (concentrations divisées par $c^\circ = 1$: le quotient est bien sans dimension). Script complété : scripts/Ch06_etat_final_corrige.py.
- (2) Le script affiche $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,039 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $\tau = 0,04039$, soit 4,0 % après arrondi : ce sont les valeurs obtenues par le second degré (Méthode B et fiche **M4**).
- (3) Seules 4 % des molécules d'acide apportées ont réagi avec l'eau : la transformation est limitée. Par ailleurs, Q_r **croît** avec $[\text{H}_3\text{O}^+]$ (numérateur croissant, dénominateur décroissant) : il finit toujours par dépasser K_A , et la boucle s'arrête. Le pas dh fixe la précision : le script s'arrête au premier h tel que $Q_r \geq K_A$, donc à dh près (ici $c/100\,000 = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Corrigé de l'exercice 8 — Bases conjuguées et solution tampon

- (1) La base la plus forte appartient au couple dont le $\text{p}K_A$ est le plus grand : NH_3 est donc plus forte que CH_3COO^- .

- (2) Le mélange forme une **solution tampon** : son pH varie peu par ajout modéré d'acide, par ajout modéré de base et par dilution modérée.
- (3) Si $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$, alors $\text{pH} = \text{p}K_A + \log(1) = 4,8$.

Corrigé — Exercice de réflexion — Le paradoxe de l'acide très dilué

- (1) $\text{pH} = -\log(10^{-8}) = 8,0$.
- (2) Un pH de 8 est **basique** : impossible pour une solution obtenue en ajoutant un acide à de l'eau neutre.
- (3) On a négligé les ions H_3O^+ fournis par l'**autoprotolyse de l'eau** ($10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau pure), ici **dominants** devant les 10^{-8} apportés par l'acide. Le pH réel est légèrement **inférieur à 7** ($\approx 6,98$). La relation $\text{pH} = -\log(c/c^\circ)$ n'est valable que si l'apport de l'acide domine l'autoprotolyse, en pratique $c \gtrsim 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ — toute formule a un domaine de validité.

Approfondissement. (1) Estomac : $1,5 < 3,5$, forme **AH** (neutre); intestin : $6 > 3,5$, forme **A⁻**. (2) La forme neutre traverse les membranes : l'absorption est favorisée dans l'**estomac**, où l'aspirine est majoritairement non dissociée. (3) $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 10^{6-3,5} = 3 \times 10^2$: dans l'intestin, moins de 1 % de l'aspirine reste sous forme neutre — l'absorption y est bien moins efficace.

Corrigé — Problème de Fermi — Les ions d'une goutte d'eau pure

Une goutte d'eau représente environ 1/20 de mL, soit $V \sim 10^{-4} \text{ L}$ (en arrondissant à la puissance de dix). Dans l'eau pure, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{pH} = 7$), d'où $n \sim 10^{-7} \times 10^{-4} = 10^{-11} \text{ mol}$, et avec $N_A \sim 10^{24} \text{ mol}^{-1}$:

$$N \sim 10^{-11} \times 10^{24} \sim \mathbf{10^{13}} \text{ ions oxonium}$$

(le calcul soigné donne 3×10^{12}). Des milliers de milliards d'ions dans une seule goutte « neutre » — et pourtant une molécule d'eau sur 6×10^8 seulement est dissociée.

E.C.E. — Exploitation

1. À 620 nm, **seule la forme In⁻ absorbe** : d'après la loi de Beer-Lambert (chapitre 2), $A = k \cdot [\text{In}^-]$ — l'absorbance mesure la concentration de la forme basique seule.
2. À pH très basique, **tout** le BBT est sous forme In⁻ : $[\text{In}^-] = c$ et A plafonne à $A_{\text{max}} = k \cdot c$. D'où $\frac{A}{A_{\text{max}}} = \frac{[\text{In}^-]}{c} = \text{\%In}^-/100$.
3. Avec $A_{\text{max}} = 1,10$: $\text{\%In}^- = 0; 1; 7; 20; 45; 72; 89; 99; 100$ — la courbe en S du diagramme de distribution.
4. Le $\text{p}K_A$ est le pH à 50 % : par lecture graphique, $\text{p}K_A = 7,1$. Sur le repère fourni, 1 cm horizontal représente une unité de pH : 1 mm représente donc 0,1 unité. Suivant **04**, $u(\text{p}K_A) = 0,1$, d'où $\text{p}K_A = 7,1 \pm 0,1$.

5. $z = \frac{|7,1 - 7,0|}{0,1} = 1 \leq 2$: la mesure est **compatible** avec la valeur de la littérature (fiche **04**).
6. Aux bornes de la zone de virage (6,0 et 7,6), le diagramme donne environ 10 % et 75 % de forme basique : la teinte cesse d'être « purement » jaune ou bleue à peu près quand une forme passe sous ~ 90 % — en ordre de grandeur, c'est bien la règle $pK_A \pm 1$ (à $pK_A - 1$: 9 % de In^- ; à $pK_A + 1$: 91 %).

Programmation Python

Le petit algorithme à compléter :

```
for i in range(1401):
    pH = 0.01 * i
    F = 10**(pH - pKa)
    B = 100 * F / (1 + F)
    pH_liste.append(pH)
    pB.append(B)
    pA.append(100 - B)      # % de la forme acide : le complément à 100
```

Interprétation. À $\text{pH} = pK_A$, $F = 10^0 = 1$: les deux pourcentages valent 50 % — le pK_A se lit à l'**intersection** des deux courbes. Changer la valeur de pK_a décale le diagramme le long de l'axe des pH sans changer sa forme : la courbe en S est universelle, seul son centre (pK_A) dépend du couple. Script complété : scripts/Ch06_distribution_corrige.py.