

Corrigé N° 10 — Semaine du 17 Novembre 2025

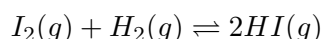
Equilibre des réactions, acide-base

1. Vrai ou faux ?

- | | Vrai | Faux |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|
| a. Une réaction chimique se produit dans le sens direct si le quotient réactionnel est inférieur à la constante d'équilibre. <i>Vrai : on doit évaluer $\Delta G_r = RT \ln(Q/K)$. Si $Q < K$, $\Delta G_r < 0$, évolution vers la formation de produits.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| b. Une réaction à l'état d'équilibre est toujours caractérisée par un $\Delta G_r < 0$. <i>Faux : à l'équilibre, $\Delta G_r = 0$, il s'agit là du ΔG_r de la réaction entre deux étapes données successives d'avancement de la réaction, qui correspondent à des concentrations de produits et réactifs qui coexistent dans le mélange.</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| c. Plus la variation d'enthalpie libre d'une réaction (ΔG_r^0) est négative, plus la constante d'équilibre est grande. <i>Vrai : Car à l'équilibre $\Delta G_r^0 = -RT \ln K$ et donc $K = \exp(-\Delta G_r^0/RT)$. On constate donc que plus ΔG_r^0 est négative, plus la constante d'équilibre est grande.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| d. Le couple MgH_2/Mg est un couple acide base <i>Faux : On verra bientôt que c'est un couple Redox Mg^{2+}/Mg</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| e. La force d'un acide augmente lorsque le pKa de son couple acide/base conjuguée diminue <i>Vrai : voir le cours, par définition.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| f. Si on ajoute à 1L d'eau 500mg de $CaCl_2$, cette solution deviendra basique. <i>Faux : La dissolution de $CaCl_2$ dans l'eau donne des ions Ca^{2+} et Cl^- qui sont des ions indifférents ; ils ne réagissent pas avec l'eau. L'introduction de $CaCl_2$ dans l'eau ne modifie donc pas le pH de la solution, elle est neutre ($pH = 7$).</i> | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> |
| g. Le degré de dissociation d'un acide faible augmente avec la dilution. <i>Vrai : L'équilibre de la réaction $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ est déplacé vers la droite (augmentation de concentration de l'eau) correspondant à une augmentation de la dissociation de l'acide.</i> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |

2. Equilibre Chimique

L'iodure d'hydrogène, HI, est utilisé comme réactif en chimie organique pour transformer les alcools primaires en iodures d'alkyle. Pour maximiser le rendement de la formation de ce produit on a besoin de comprendre l'équation de formation de HI à partir du diiode et du dihydrogène .



A 25°C, l'enthalpie libre standard de réaction est + 1.7 kJ/mol.

- a. Quelle est la valeur de la constante d'équilibre pour cette réaction ?
On sait que $\Delta G_r^0 = -RT \ln K$ Donc $\ln K = \frac{-1.7 \times 10^3}{8.314 \times 298.15} = -0.685$, et

$$K = \text{Exp}\left(\frac{-\Delta G_r^0}{RT}\right) = \text{Exp}(-0.685) = 0.5$$

- b. Sachant cette constante, si j'ai initialement mis dans le récipient seulement une mole de $I_2(g)$ et une mole de $H_2(g)$, quand j'atteint l'équilibre, combien de moles de chacun devrais-je avoir ? Pour cela, posez que à l'équilibre, x est la fraction de moles de réactifs qui s'est transformée, et écrivez la constante d'équilibre en fonction des concentrations à l'équilibre (pour les puristes, on considère ici pour simplifier que la pression partielle des gas est la même chose que la concentration en moles dans le mélange).

Si x moles de réactifs se sont transformés, alors il reste 1-x moles de $I_2(g)$, 1-x moles de $H_2(g)$, et il s'est formé 2 fois x moles de $HI(g)$. On peut donc écrire que :

$$K = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)(1-x)} = 0.5$$

Cela donne une équation à résoudre, du deuxième degré :

$$(4 - K)x^2 + 2Kx - K = 0$$

Et donc on en déduit que $x = \frac{-2K + \sqrt{16K}}{2(4-K)} = 0.26$. Il reste donc à l'équilibre, 0.74 moles de réactifs et on a 0.52 moles de produits. On peut vérifier que la constante est bien 0.5. On peut aussi vérifier que l'on a effectivement plus de réactifs que de produits à l'équilibre. Autre méthode : je peux prendre la racine de toute l'équation ci-dessus :

$$\frac{(2x)}{(1-x)} = \sqrt{K} = \sqrt{0.5}$$

, et on a simplement une équation du 1er degré à trouver, bien sûr ça marche aussi (et c'est même plus élégant !)

- c. Si je considère ma réaction à l'équilibre, comme obtenue précédemment, dans quel sens se déplace la réaction si je rajoute une mole de dihydrogène au système (sans calculer les fractions de moles au nouvel équilibre)? $\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln Q$, et ici $Q = \frac{[HI]^2}{[I_2][H_2]} = (0.52)^2 / (0.74 \times 1.74) = 0.21$ Comme $Q < K$, $\Delta G_r < 0$, et donc on aura formation de produits, pour arriver à un nouvel équilibre.

3. Le principe de Le Chatelier

Dans un récipient fermé, la décomposition endothermique du carbonate de baryum est présentée selon la réaction : $BaCO_3(s) \rightleftharpoons BaO(s) + CO_2(g)$

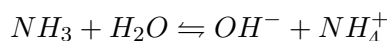
- Donnez l'expression de la constante d'équilibre. $K = [CO_2]$. La concentration d'un solide pur est constante et n'apparaît pas dans l'expression de la constante d'équilibre de la réaction.
- Comment évolue le système si la température est augmentée? La réaction est endothermique. Elle a tendance à se produire vers la droite car une augmentation de la température favorise une réaction endothermique.
- Comment évolue le système si la pression totale est diminuée? Dans cette réaction, le nombre de molécules de gaz est différent du côté des réactifs et des produits. Il n'y a des molécules gazeuses que du côté des produits. La pression est donc un facteur d'équilibre. Si la pression totale est diminuée, le système va s'opposer à cette diminution de pression en évoluant dans le sens d'une augmentation du nombre de molécules gazeuses. L'équilibre se déplace donc dans le sens direct (de la gauche vers la droite).
- Comment évolue le système si on ajoute du carbonate de baryum? Pas d'effet, car c'est un solide. Le quotient réactionnel ne sera pas modifié.
- Comment évolue le système si on ajoute du CO_2 ? La réaction aura tendance à évoluer dans le sens correspondant à une consommation du CO_2 , L'équilibre se déplace donc dans le sens opposé. (de la droite vers la gauche).
- Comment évolue le système si le récipient est ouvert? Si on ouvre le récipient, le CO_2 s'échappe et l'équilibre sera soumis à une contrainte. Le système va s'opposer aux modifications qu'on veut lui faire subir. Selon le principe de Le Chatelier, l'équation évoluera à droite afin de recomposer le CO_2 échappé.

4. Le grand nettoyage

Avant de partir en vacances, vos colocataires vous imposent de nettoyer un peu la salle de bains. Vous décidez de préparer une solution d'ammoniac NH_3 à 0.1M, pour rincer la baignoire. On voudrait quand même

vérifier quel est son pH pour savoir si vous devriez porter des gants. Vous trouvez dans une table que $K_b = 1.66 \cdot 10^{-5}$, donc $pK_b = 4.78$. Calculez le pH en négligeant l'autodissociation de l'eau :

- a. De manière exacte. On sait que l'ammoniac est une base faible, qui sera partiellement dissociée dans l'eau donc la quantité d'ions OH^- ne sera pas égale à la concentration initiale d'ammoniac dans la solution. On aura donc :



, avec

$$K_b = \frac{[OH^-][NH_4^+]}{[NH_3]}$$

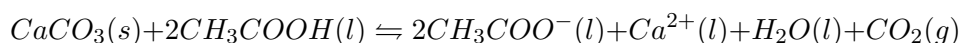
. A l'équilibre, si initialement j'ai mis 0.1 mol/L de NH_3 , on aura (0.1-x) mol/L de NH_3 , x mol/L de NH_4^+ et x mol/L de OH^- , donc $K_b = \frac{x^2}{0.1-x} = 1.66 \cdot 10^{-5}$. On résout cette équation pour trouver x : $x^2 + 1.66 \cdot 10^{-5} \cdot x - 1.66 \cdot 10^{-6} = 0$, la solution est :

$$x = \frac{(-1.66 \cdot 10^{-5}) \pm \sqrt{(1.66 \cdot 10^{-5})^2 + 4(1.66 \cdot 10^{-6})}}{2} = -\frac{1.66 \cdot 10^{-5} \pm 2.58 \cdot 10^{-3}}{2}$$

On choisit la racine positive, et on trouve $x = 1.28 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$. Donc $pOH = -\log(1.28 \cdot 10^{-3}) = 2.89$, $pH = 14 - pOH = 11.11$.

- b. Avec la simplification, sachant que $[B]_0 > 100K_b$. On voit que la concentration initiale d'ammoniac est bien plus grande que le K_b de cette base : $0.1 \gg 100 \cdot 1.66 \cdot 10^{-5}$, donc $pKa + pKb = 14$, d'où $pKa = 9.22$. On trouve alors le $pH = \frac{(14+pKa+\log 0.1)}{2} = 11.1$.
- c. Comparez les résultats et qu'en concluez vous sur la simplification, et sur le besoin de porter des gants. Sachant que les appareils de mesure utilisés au laboratoire ont une sensibilité ne dépassant pas le dixième d'unité de pH, l'approximation réalisée est tout à fait correcte. Et comme le pH est très élevé, on en conclut que la solution est très caustique et qu'il vaut mieux en effet se protéger avec des gants (et aérer pour ne pas trop respirer les vapeurs d'ammoniac).

Pour continuer sur la lancée, vous décidez aussi de détartre les pommeaux de douche qui sont couverts d'une couche de calcaire, $CaCO_3$. Pour cela, vous prenez du vinaigre de ménage, donc une solution de CH_3COOH , et vous trempez le pommeau de douche dans la solution. On observe un dégagement gazeux. Que se passe-t-il ? Est ce que ce gaz est nocif ? Pour cela, essayez d'imaginer la réaction qui a lieu. Voici la réaction qui a lieu :



On pouvait trouver cela (pas si facile), en pensant que les ions calcium vont se solubiliser, et il reste CO_3^{2-} qui fait partie du couple acide base : HCO_3^-/CO_3^{2-} , qui lui même donne : CO_2 et H_2O en réagissant avec H^+ qui est libéré par l'acide acétique... C'est donc du dioxyde de carbone qui s'échappe et ce n'est pas nocif tant qu'il n'y en a pas trop bien sûr (et donc ventilez!).

5. **Pour s'entraîner aux calculs de pH, facultatif pour ceux qui savent déjà tout cela sur le bout des doigts**

Calculez le pH des solutions aqueuses suivantes en utilisant les simplifications adéquates si possible. Les hypothèses de calculs devront être vérifiées. On donne :

$$pK_a(CH_3CH_2COOH/CH_3CH_2COO^-) = 4.88;$$

$$pK_a(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4.7;$$

- a. $NaOH$ à 10^{-2} mol/L

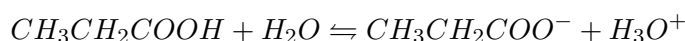
L'hydroxyde de sodium est totalement dissocié en milieu aqueux pour donner Na^+ et OH^- . OH^- constitue la base la plus forte qui existe dans l'eau ; on a donc une solution de base forte concentrée. On utilise la relation simplifiée en faisant l'hypothèse que les ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau peuvent être négligés, ce qui correspond à un pH de solution > 7.5 . $pH = 14 + \log c$ avec $c = 0.01 \text{ mol/L}$ donc $pH = 14 + \log 0.01 = 14 - 2 = 12$. Le pH de la solution est bien supérieur à 7.5, l'hypothèse de calcul est vérifiée.

- b. HNO_3 à 10^{-2} mol/L

L'acide nitrique HNO_3 est un acide fort dans l'eau. Il se dissocie totalement dans l'eau selon : $HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$. Dans ce cas, la concentration en H_3O^+ est de $c = 10^{-2} \text{ mol/L}$, on peut donc utiliser la relation simplifiée pour le calcul d'une solution d'acide fort, en faisant l'hypothèse que les protons proviennent majoritairement de la dissociation de l'acide, en négligeant ceux provenant de l'autoprotolyse de l'eau, ce qui correspond à un pH < 6.5 : $pH = -\log c = -\log(10^{-2}) = 2$ Le pH est 2 ce qui est inférieur à 6.5, l'hypothèse de calcul est vérifiée.

- c. CH_3CH_2COOH à 10^{-1} mol/L

L'acide propanoïque CH_3CH_2COOH possède un $K_a = 1.3 \cdot 10^{-5}$, donc c'est un acide faible dans l'eau.

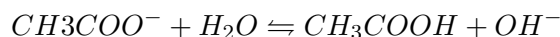


Sa concentration est élevée ($c = 0.1 \text{ mol/L}$), on peut donc utiliser la relation simplifiée pour le calcul d'une solution acide faible,

en faisant l'hypothèse que les protons provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligeables devant ceux provenant de la dissociation de l'acide ($[HA]_0 > 100Ka$) : $pH = \frac{1}{2}(pKa - \log[CH_3CH_2COOH]_0) = \frac{1}{2}(4.88 - \log 0.1) = 2.94$ Vérification : voir exercice précédent.

- d. CH_3COONa à 10^{-1} mol/L

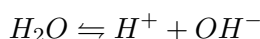
L'acétate de sodium CH_3COONa est dissocié dans l'eau en Na^+ et CH_3COO^- . Les ions Na^+ sont indifférents du point de vue acido-basique. Le pKa du couple CH_3COOH/CH_3COO^- vaut 4.7. L'acétate est une base faible dans l'eau.



La concentration de la base faible est élevée ($c = 0.1$ mol/L), on peut donc utiliser la relation simplifiée pour le calcul d'une solution base faible, en faisant l'hypothèse que les ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligeables et que l'acétate est faiblement protoné ($[B]_0 > 100K_b$) : $pH = \frac{1}{2}(14 + pKa + \log[CH_3COO^-]_0) = \frac{1}{2}(14 + 4.7 + \log 0.1) = 8.85$. Vérification : voir exercice précédent.

- e. HNO_3 à $5 \cdot 10^{-7}$ mol/L

Dans ce cas, la concentration de l'autoprotolyse de l'eau contribue fortement à la concentration totale en H^+ et ne peut pas être négligée. Soit x la concentration totale de $[H^+]$.



On aura donc une contribution de $[H^+]$ provenant de l'autoprotolyse de l'eau :

$Ke = [H^+][OH^-]/1M^{-2} = 10^{-14}$, et $[OH^-] = Ke/[H^+]$ Avec $[NO_3^-] = c_a$ (dissociation complète $[H^+] = [NO_3^-] = c_a$) la concentration totale de $x = [H^+] = [OH^-] + c_a$ donc

$$x^2 \cdot 1M^{-2} - 5.0 \cdot 10^{-7} 1M^{-1} x - 10^{-14} = 0$$

On trouve : $x = \frac{(5.10^{-7}) \pm \sqrt{(5.10^{-7})^2 + 4.10^{-14}}}{2}$ et seulement une valeur positive est permise, donc : $x = 5.19 \cdot 10^{-7} M = [H^+]$, finalement $pH = -\log(5.19 \cdot 10^{-7}) = 6.28$