

Corrigé n°5 – 20 mars 2025

Les acides, les bases et l'équilibre acidobasique

Exercice 1

Répondez par vrai ou faux aux questions suivantes :

	Vrai	Faux
1) Une réaction chimique se produit dans le sens direct si le quotient réactionnel est supérieur à la constante d'équilibre. <i>Faux : on doit évaluer $\Delta G_r = RT \ln (Q/K)$. Si $Q > K$, $\Delta G_r > 0$, évolution vers la formation de réactifs.</i>		X
2) Plus la variation d'enthalpie libre standard 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>	X	
3) La force d'un acide augmente lorsque le pKa de son couple diminue	X	
4) On ajoute à 1L d'eau 500mg de CaCl_2 . Cette solution est 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>		X
5) Le degré de dissociation d'un acide faible augmente avec la dilution. <i>Vrai : Par analogie avec le principe de le Chatelier appliqué aux équilibres en phase gazeuse, ici nous augmentons le volume disponible pour les molécules (espace entre les molécules). L'équilibre se déplace dans le sens d'une augmentation du nombre de moles (donc vers les produits). Note pour information : Il existe un traitement théorique de ce problème (la loi d'Ostwald) que nous n'avons pas vu en cours.</i>	X	

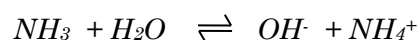
- 6) Un acide de Brønsted est susceptible de céder un ou plusieurs protons.
- 7) Une solution est acide si $[H_3O^+] < 10^{-7} \text{ M}$. *Faux : A 25°C, le pH d'une solution acide est strictement inférieur à 7 ($pH < 7$) ce qui correspond à une concentration $[H_3O^+] > 10^{-7} \text{ M}$ par définition de pH : $-\log [H_3O^+] < 7$.*

X	
	X

Exercice 2 : Vérification de simplification de calcul pour une solution d'une base faible

Dans une solution d'une base faible, cette base est partiellement dissociée dans l'eau, $[OH^-] \neq [B]_0$. A l'équilibre, les espèces présentes en solution sont B, BH^+ ainsi que H_2O et OH^- . Calculer le pH d'une solution d'ammoniac NH_3 0.1M, $K_b = 1.66 \times 10^{-5}$ ($pK_b = 4.78$) en négligeant l'autodissociation de l'eau.

(a) De manière exacte



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

	$[NH_3]$	$[NH_4^+]$	$[OH^-]$
Initial	0.1	0	0
équilibre	0.1-x	x	x

$$K_b = 1.66 \cdot 10^{-5} = \frac{x^2}{0.1 - x}$$

$$x^2 + 1.66 \cdot 10^{-5}x - 1.66 \cdot 10^{-6} = 0$$

$$x_{1/2} = \frac{-1.66 \cdot 10^{-5} \pm \sqrt{(1.66 \cdot 10^{-5})^2 + 4(1.66 \cdot 10^{-6})}}{2} = -\frac{1.66 \cdot 10^{-5} \pm 2.58 \cdot 10^{-3}}{2}$$

$x_1 = -1.29 \cdot 10^{-3} \rightarrow$ une concentration ne peut être négative

$x_2 = 1.28 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

$$pOH = -\log(1.28 \cdot 10^{-3}) = 2.893$$

$$pH = 14 - pOH = 11.107$$

(b) Avec simplification ($[B]_0 > 100 K_b$)

On voit que la concentration initiale de l'ammoniac est bien plus grande que le K_b de cette base : $0.1 \gg 100 \cdot 1.66 \times 10^{-5}$

$$pK_a + pK_b = 14 \rightarrow pK_a = 9.22$$

$$pH = \frac{1}{2} (14 + pK_a + \log 0.1) = 11.11$$

(c) Comparer et discuter les résultats.

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.

Exercice 3 : Le pH d'une solution acide ou basique

Calculer le pH des solutions suivantes en utilisant les simplifications adéquates. Vérifier *a posteriori* que l'approximation est bien justifiée.

(a) NaOH 10^{-2} mol/L

(b) HNO₃ 10^{-2} mol/L

(c) CH₃CH₂COOH 10^{-1} mol/L

(d) CH₃COONa 10^{-1} mol/L

Données: pK_a (CH₃CH₂COOH/ CH₃CH₂COO⁻) = 4.88; pK_a (CH₃COOH/CH₃COO⁻) = 4.7

(a) *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 > 8.*

$$pH = 14 + \log c \text{ avec } c = 0.01 \text{ mol/L} \rightarrow pH = 14 + \log 0.01 = 14 - 2 = 12$$

Le pH de la solution est bien supérieur à 8, l'hypothèse de calcul est vérifiée.

(b) *L'acide nitrique HNO₃ 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 H₃O⁺ est de $c = 10^{-2}$ mol/L, on peut 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 (pH < 6)

$$pH = -\log c = -\log(10^{-2}) = 2$$

Le pH est 2, ce qui est inférieur à 6, l'hypothèse de calcul est vérifiée.

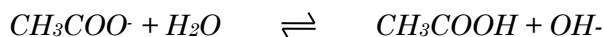
(c) L'acide propanoïque $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ possède un $K_a = 1.3 \times 10^{-5}$, donc c'est un acide faible dans l'eau. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

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 ($[\text{HA}]_0 > 100K_a$) :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]_0) = \frac{1}{2} (4.88 - \log 0.1) = 2.94$$

Vérification : voir exercice 2

(d) 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 $\text{p}K_a$ du couple ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$) vaut 4.7. L'acétate est une base faible dans l'eau.



La concentration de la base faible est élevée $c = 0.1 \text{ mol/L}$, 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 ($[\text{B}]_0 > 100K_b$) :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + \text{p}K_a + \log [\text{CH}_3\text{COO}^-]_0) = \frac{1}{2} (14 + 4.7 + \log 0.1) = 8.85$$

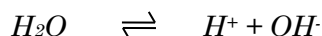
Vérification : voir exercice 2

Exercice 4 : acide/base forte : pH d'une solution diluée

Calculer le pH des solutions aqueuses suivantes en supposant que l'ionisation est complète :

(a) HNO_3 $5.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

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 $[\text{H}^+]$.



Il y a la contribution de $[\text{H}^+]$ provenant de l'autoprotolyse de l'eau :

$$K_e = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \cdot 1\text{M}^{-2} = 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}^+]$$

Avec $[\text{NO}_3^-] = c_a$ (dissociation complète $[\text{H}^+] = [\text{NO}_3^-] = c_a$) la concentration totale de $x = [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + c_a$

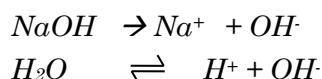
Le système d'équations aboutit à une équation du 2ème degré :

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

$$x_{1/2} = \frac{5.0 \cdot 10^{-7} \pm \sqrt{(5.0 \cdot 10^{-7})^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2}$$

Seulement une valeur est permise : $x = 5.19 \cdot 10^{-7} M = [H^+]$, et $pH = -\log[H^+] = 6.28$

(b) NaOH $5.0 \cdot 10^{-7} M$



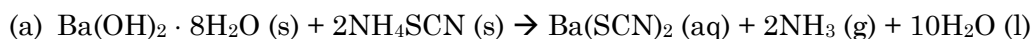
En utilisant la même démarche que en (a) :

$$x = [OH^-] = \frac{c_b + \sqrt{c_b^2 + 4K_e}}{2} = \frac{5.0 \cdot 10^{-7} + \sqrt{(5.0 \cdot 10^{-7})^2 + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = 5.19 \cdot 10^{-7} M$$

$$pOH = -\log [OH^-] = 6.28 \rightarrow pH = 14 - pOH = 7.72$$

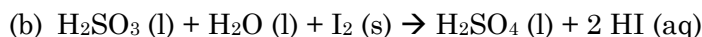
Exercice 5 : réaction chimique

D'abord évaluer si la réaction chimique est une réaction acidobasique ou une oxydoréduction. Ensuite équilibrer la réaction (dans le cas de redox utiliser le degré d'oxydation) et indiquer les couples acide-base et les couples Ox/Red respectivement.



Couple base – acide conjugué : $OH^-(B1) - H_2O(A1)$

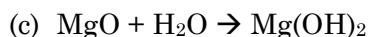
Couple acide – base conjuguée : $NH_4^+(A2) - NH_3 (B2)$



Red2 Ox1 Ox2 Réd1

Demi-réaction : l'oxydant : $I_2 + 2 e^- + 2 H^+ \rightarrow 2HI$ réduction
le réducteur : $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + 2e^-$ oxydation

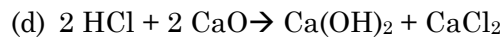
Le fait qu'il y ait un transfert d'électron fait de cette réaction une réaction redox plutôt qu'une réaction acide-base (même si des protons sont impliqués).



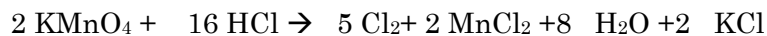
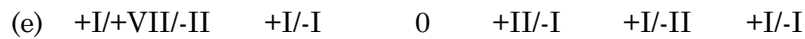
B1 A2 A1/B2

Couple base – acide conjugué : $O^{2-}(B1) - OH^-(A1)$

Couple acide – base conjuguée : $H_2O(A2) - OH^-(B2)$

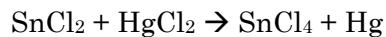
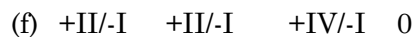


A1 B2 A2 B1

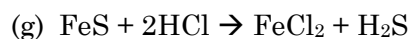
Couple base – acide conjugué : $\text{O}^{2-}(\text{B2}) - \text{OH}^-(\text{A2})$ Couple acide – base conjuguée : $\text{HCl}(\text{A1}) - \text{Cl}^-(\text{B1})$ 

Ox1 Red2 Ox2 Red1

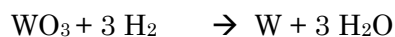
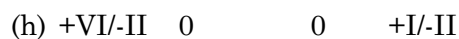
$\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	$2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$
$\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Rien à faire
$\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	Rien à faire
\rightarrow Multiplié par 2	\rightarrow Multiplié par 5
$2\text{MnO}_4^- + 10\text{e}^- + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$	$10 \text{Cl}^- \rightarrow 5\text{Cl}_2 + 10\text{e}^-$

Oxydation: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ Réduction: $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 

Red2 Ox1 Ox2 Red1

 $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg} \quad \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 

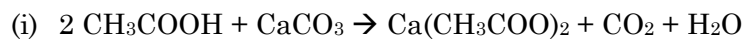
B1 A2 B2 A1

Couple base – acide conjugué : $\text{S}^{2-}(\text{B1}) - \text{H}_2\text{S}(\text{A1})$ Couple acide – base conjuguée : $\text{HCl}(\text{A2}) - \text{Cl}^-(\text{B2})$ 

Ox2 Red1 Red2 Ox1

$\text{WO}_3 + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W}$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
$\text{WO}_3 + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 3 \text{H}_2\text{O}$	Rien à faire
$\text{WO}_3 + 6\text{e}^- + 6 \text{H}^+ \rightarrow \text{W} + 3 \text{H}_2\text{O}$	Rien à faire
	\rightarrow Multiplié par 3

$\text{WO}_3 + 6\text{e}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	$3\text{H}_2 \rightarrow 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
--	---



A1

B2

B1

A2: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Couple acide – base conjuguée : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{A1}) - \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{B1})$

Couple base – acide conjugué : $\text{CO}_3^{2-}(\text{B2}) - \text{H}_2\text{CO}_3(\text{A2})$



Red2

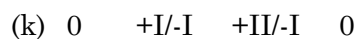
Ox1

Ox2

Red1

Oxydation: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$

Réduction: $4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$



$\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$

Red2

Ox1

Ox2

Red1

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$