

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
	X
X	
X	
X	
X	
X	
X	

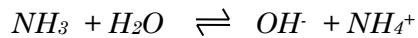
- 6) Un acide de Brønsted est susceptible de céder un ou plusieurs protons.
- 7) Une solution est acide si  $[H_3O^+] < 10^{-7} M$ . *Faux : A 25°C, le pH d'une solution acide est strictement inférieur à 7 ( $pH < 7$ ) ce qui correspond à une concentration  $[H_3O^+] > 10^{-7} M$  par définition de 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

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,  $[HO^-] \neq [B]_0$ . 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



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

	$[NH_3]$	$[NH_4^+]$	$[OH^-]$
<i>Initial</i>	0.1	0	0
<i>équilibre</i>	$0.1-x$	$x$	$x$

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

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

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

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

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

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

$$pH = 14 - pOH = 11.107$$

(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) HNO<sub>3</sub>  $10^{-2}$  mol/L
- (c) CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH  $10^{-1}$  mol/L
- (d) CH<sub>3</sub>COONa  $10^{-1}$  mol/L

Données:  $pK_a (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-) = 4.88$ ;  $pK_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.7$

(a) L'hydroxyde de sodium est totalement dissocié en milieu aqueux pour donner Na<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>. OH<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> 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 HNO<sub>3</sub> est un acide fort dans l'eau. Il se dissocie totalement dans l'eau selon :  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_3^-$

Dans ce cas, la concentration en H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est de  $c = 10^{-2}$  mol/L, on peu 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 ( $pH < 6$ )

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

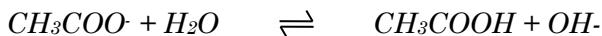
Le pH est 2, ce qui est inférieur à 6, l'hypothèse de calcul est vérifiée.

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

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

Vérification : voir exercice 2

(d) L'acétate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa}$  est dissocié dans l'eau en  $\text{Na}^+$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Les ions  $\text{Na}^+$  sont indifférents du point de vue acido-basique. Le  $pK_a$  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  $\text{OH}^-$  provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligeables et que l'acétate est faiblement protoné ( $[\text{B}]_0 > 100K_b$ ) :

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

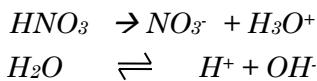
Vérification : voir exercice 2

#### 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)  $\text{HNO}_3 5.0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

Dans ce cas, la concentration de l'autoprotolyse de l'eau contribue fortement à la concentration totale en  $\text{H}^+$  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  $x = [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + c_a$

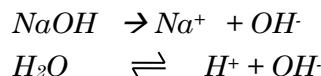
Le système d'équations aboutit à une équation du 2ème degré :

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

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

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) :

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

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

### 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.

(a)  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O(s) + 2NH_4SCN(s) \rightarrow Ba(SCN)_2(aq) + 2NH_3(g) + 10H_2O(l)$

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

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

(b)  $H_2SO_3(l) + H_2O(l) + I_2(s) \rightarrow H_2SO_4(l) + 2HI(aq)$

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).

(c)  $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$

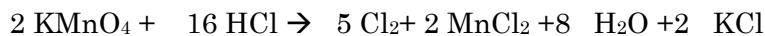
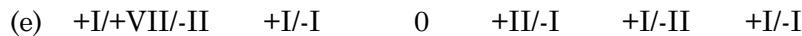
B1                      A2                      A1/B2

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

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

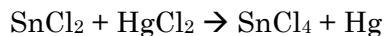
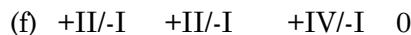


A1            B2            A2            B1

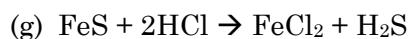
Couple base – acide conjugué :  $\text{O}^{2-}(\text{B}2) - \text{OH}^-(\text{A}2)$ Couple acide – base conjuguée :  $\text{HCl}(\text{A}1) - \text{Cl}^-(\text{B}1)$ 

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
➔ Multiplié par 2	➔ 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

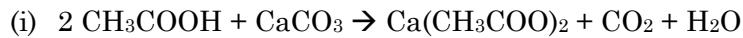
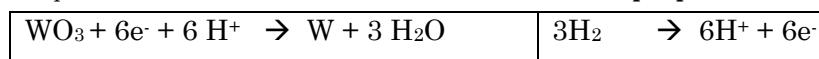
 $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg} \quad \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ 

B1            A2            B2            A1

Couple base – acide conjugué :  $\text{S}^{2-}(\text{B}1) - \text{H}_2\text{S}(\text{A}1)$ Couple acide – base conjuguée :  $\text{HCl}(\text{A}2) - \text{Cl}^-(\text{B}2)$ 

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
	➔ Multiplié par 3



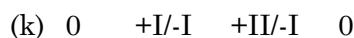
A1

B2

B1

A2:  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Couple acide – base conjuguée :  $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{A}1) - \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{B}1)$ Couple base – acide conjugué :  $\text{CO}_3^{2-}(\text{B}2) - \text{H}_2\text{CO}_3(\text{A}2)$ 

Red2 Ox1 Ox2 Red1

Oxydation:  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ Réduction:  $4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 

Red2 Ox1 Ox2 Red1

