

Corrigé Série N° 1

Réactions Acide-Base

Exercice 1

1) Un acide, selon Brönsted, est une espèce chimique capable de **céder** un proton H^+ .
Une base, selon Brönsted, est une espèce chimique capable de **capter** un proton H^+ .

2)

a- Pour le couple CH_3COOH / CH_3COO^- : CH_3COOH est un acide car il est capable de **céder** un proton H^+ .

Pour le couple H_2O / HO^- : H_2O est un acide car il est capable de **céder** un proton H^+ .

b- Les demi-équations acide/base sont :



3)

a- $H_2O + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+$: H_2O est une base car il est capable de **capter** un proton.

$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$: NH_3 est une base car il est capable de **capter** un proton.

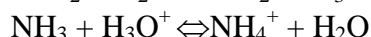
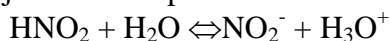
b- H_3O^+ / H_2O ; NH_4^+ / NH_3

c- L'eau est un **ampholyte** car c'est une espèce chimique qui présente à la fois un caractère acide et basique, selon Brönsted.

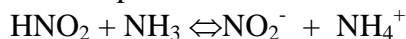
4)

a- Une réaction acido-basique est une transformation où il y a un **échange** de proton H^+ de l'acide vers la base.

b- La réaction acido-basique met en jeu deux couples acide/base HNO_2 / NO_2^- et NH_4^+ / NH_3 .



La réaction acido-basique entre les deux couples susmentionnés est :



5) La constante d'acidité K_a d'un couple renseigne sur la force de l'acidité de ce couple.
Ainsi plus K_a est grand (**pKa est petit**) plus l'**acide** est **fort**.

Le classement de l'acidité, pour une **concentration égale**, par ordre croissant des couples est :

Ethanamine * < *acide éthanoïque* < *Aniline* < *Acide Monochloroéthanoïque* *

Vu les valeurs des pKa successifs **pKa** = 10,8 > ... 4,75 . . > ... 4,6 ... > ... 2,85 ...

*L'*ethanamine* est l'acide le plus faible car il a le **pKa le plus fort**, donc Ka le plus faible,

$$K_a = 10^{-pK_a} \text{ Donc } K_a = 10^{-10,8}$$

*L'*acide Monochloroéthanoïque* est l'acide le plus fort car il a le **pKa le plus faible** et, **Ka le plus fort**,

$$K_a = 10^{-pK_a} = 10^{-2,85}$$

Exercice 2

a) pH d'une solution neutre à $T = 37\text{ }^\circ\text{C}$

- Une solution neutre contient autant d'ions oxonium H_3O^+ que d'ions hydroxyde OH^-

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_e$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_e} \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_e$$

$$\text{AN : } \text{pH} = 13,72/2 = 6,68$$

Remarque : Si $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{pH} = 7$ car $\text{p}K_e = 14$ à cette température.

b) Un sang de pH égal à 7,39 **n'est pas neutre** car :

- Valeur du pH du sang à $37\text{ }^\circ\text{C}$: $\text{pH}_s = 7,39$.

$$\text{pH}_s > \frac{1}{2} \text{p}K_e$$

$\text{pH}_s > 6,68$ (qui est la valeur du pH neutre à $T = 37\text{ }^\circ\text{C}$; voir a))

Donc, le sang est basique (remarquons que $T = 37\text{ }^\circ\text{C}$ est la température normale du corps)

Exercice 3:

- 1) les deux couples acide/base intervenant dans cet équilibre sont : $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et HBr/Br^-
- 2) Vu les valeurs de K_a , HBr est donc l'acide le plus fort car sa constante d'acidité K_a est la plus grande, et NH_3 la base la plus forte, et la réaction a lieu préférentiellement dans le sens 1 ;
- 3) On peut même penser qu'elle doit être quasi totale, étant donné la très grande différence entre les deux constantes d'acidité

Même si normalement les constantes K_a sont définies à partir de la réaction du couple en question avec le couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$, on les utilise pi

S'agissant de réactions qui ont lieu dans l'eau, le transfert de proton de l'acide d'un couple à la base de l'autre est assuré par l'intermédiaire des ions H_3O^+ , qui servent de transporteurs. Autrement dit, l'équation stœchiométrique ci-dessus est la somme de deux équations stœchiométriques :



La constante d'équilibre de la réaction globale peut donc se déduire des deux constantes d'acidité caractérisant chacun des deux couples :

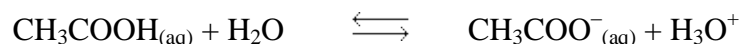
$$K = K_a(\text{HBr}/\text{Br}^-) / K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$$

$$K = 1,0 \cdot 10^9 / 5,7 \cdot 10^{-10} = 1,7 \cdot 10^{18}$$

La réaction peut effectivement être considérée comme totale dans le sens 1.

Exercice 4

1) l'équation de la réaction



2) On ajoute 0,010 mol de cet acide. Pour trouver les concentrations dans l'état final, utilisons le tableau d'avancement :

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	H_2O	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	H_3O^+
EI	$n^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,010 \text{ mol}$	Solvant (excès)	0	0
EF	$n^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} - x_f$	solvant	x_f	x_f

Si $\text{pH} = 3,8$ alors $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}}$ soit $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-3,8} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$

D'après le tableau d'avancement, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = x_f = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$

et $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = n^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} - x_f = n^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} - [\text{H}_3\text{O}^+]_f$

AN : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = 0,010 - 10^{-3,8} = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol. l}^{-1}$

3) Calcul de la constante d'acidité

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_f}$$

$$\text{AN : } K_a = \frac{(10^{-3,8})^2}{(0,010 - 10^{-3,8})} = 2,6 \cdot 10^{-6}$$

Exercice 5

1) La masse de NaOH à prendre pour préparer une solution $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$

Puisque $V = 1 \text{ l}$

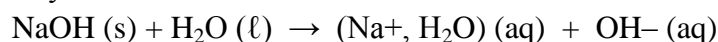
$C = n/V$ or $n = m/M$ donc $m = M \times C \times V$

$$\text{A.N. } m = 40 \times 5,0 \times 10^{-2} \times 1 = 2 \text{ g}$$

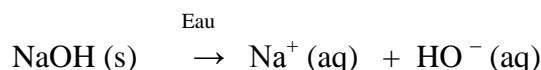
2) Équation de la dissolution.

La réaction de dissolution de l'hydroxyde de sodium NaOH (s) est une réaction totale dans l'eau.

Solution aqueuse d'hydroxyde de sodium :



-Cela revient à la dissolution d'un composé ionique dans l'eau que l'on peut écrire plus simplement :

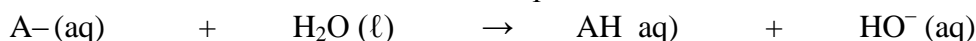


Formule de la soude : $\{\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq})\}$ (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium)

3) Valeur du pH de la solution S.

-Une base A^- est forte dans l'eau si sa réaction avec l'eau est totale.

-L'équation de cette réaction s'écrit alors avec une simple flèche :



-Le pH d'une solution diluée de base forte, de concentration C en soluté apporté, est :

$\text{pH} = 14 + \log C$ Valable pour **pH > 7,5**

- La valeur de la concentration $C = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$ appartient bien au domaine de validité :

$-\text{pH} = 14 + \log C = 14 + \log (5,0 \times 10^{-2})$

$$\text{pH} \approx 12,7$$

Remarque : On doit vérifier et justifier les approximations utilisées.

Le pH calculé par la formule approximative vérifie la relation **pH > 7,5** donc la **formule utilisée est valable**.

3)- Valeur du pH de la solution S'

-On a effectué une dilution :

- $C' = C / 10$

- $C' = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol. l}^{-1}$

-La valeur de la concentration $C' = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1}$ appartient bien au domaine de validité ($10^{-6} \text{ mol. l}^{-1} \leq C \leq 10^{-2} \text{ mol. l}^{-1}$):

$-\text{pH} = 14 + \log C = 14 + \log (5,0 \times 10^{-3})$

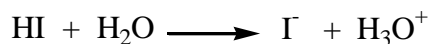
$$\text{pH} \approx 11,7 \text{ pour la solution diluée S'}$$

Exercice 6

1) Calcul du pH des solutions suivantes, en appliquant la méthode générale :

a) Solutions de HI : $c_1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ et $c_2 = 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$

- Equations des réactions qui se produisent en solution :



- Conservation de matière (C.M) : $c = [\text{I}^-]$

- Neutralité électrique de la solution (N.E.S) : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{I}^-] + [\text{OH}^-]$

• Une solution de HI de concentration $c_1 = 5.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

- La solution est acide : $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$ donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{I}^-]$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(0,005) = 2,3$$

• Une solution de HI de concentration $c_2 = 2.10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$.

- La solution est acide, mais $[\text{OH}^-]$ n'est pas négligeable devant $[\text{H}_3\text{O}^+]$ donc :

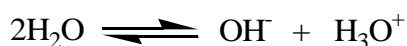
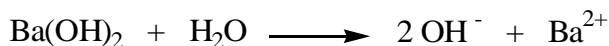
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c_2 + \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - c_2[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_2 + \sqrt{c_2^2 + 4K_e}}{2} = \frac{2.10^{-8} + \sqrt{4.10^{-16} + 4.10^{-14}}}{2} = 1,1.10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,1.10^{-7}) = 6,96$$

b) Calcul du pH de $\text{Ba}(\text{OH})_2$: $c = 2.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$

- Equations des réactions qui se produisent en solution :



- Conservation de matière (C.M) : $c = [\text{Ba}^{2+}]$

- Neutralité électrique de la solution (N.E.S) : $[\text{H}_3\text{O}^+] + 2[\text{Ba}^{2+}] = [\text{OH}^-]$

- La solution est basique : $[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$ donc $[\text{OH}^-] = 2[\text{Ba}^{2+}] = 2c$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{K_e}{[\text{OH}^-]} = -\log K_e + \log(2c) \Rightarrow$$

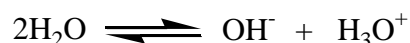
$$\text{pH} = 14 + \log(2c) = 14 + \log(4.10^{-3}) = 11,6$$

2) Calcul du pH des solution ci-dessous, en utilisant les relations approchées.

a) Fluorure de potassium (KF) : $c = 0,3 \text{ mol.l}^{-1}$.



K^+ est un ion spectateur et F^- est une base car il est la base conjuguée de HF.



$$K_b = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-3,2}} = 1,6.10^{-11} \Rightarrow \frac{K_b}{c_b} = \frac{1,6.10^{-11}}{0,3} = 5,3.10^{-11} < 10^{-2}$$

On peut dire que F^- est une base faible peu dissociée en solution, pour calculer le pH on applique la

$$\text{relation : } \text{pH} = \frac{1}{2}(14 + \text{p}K_a + \log c) = \frac{1}{2}(14 + 3,2 + \log(0,3)) = 8,34$$

b) Iodure de potassium (KI) : $c = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$.



K^+ et I^- sont des ions neutres de point de vue pH, donc le pH de cette solution est celui de l'eau $\text{pH} = 7$.

Exercice 7

- La solution HA et HCl $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ont même pH. On a donc $\text{pH} = -\log 5 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 5 = 2,3$
- HA est un acide faible concentré ($C_a = 0,8 \text{ M}$). On peut donc écrire :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_a)$$

$$\text{pH} = 2,3$$

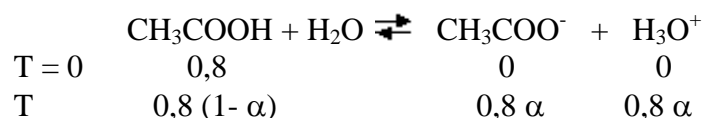
$$\frac{1}{2} \text{p}K_a = \text{pH} + \frac{1}{2} \log C_a$$

$$\frac{1}{2} \text{p}K_a = 2,3 + \frac{1}{2} \log 0,8$$

$$\text{p}K_a = 4,648 \text{ d'où } K_a = 10^{-4,648} = 2,25 \cdot 10^{-5}$$

Calcul du degré de dissociation α de l'acide

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$



$$K_a = \frac{(0,8 \alpha)^2}{0,8 (1- \alpha)} = 0,8 \frac{\alpha^2}{(1- \alpha)} = 2,25 \cdot 10^{-5}$$

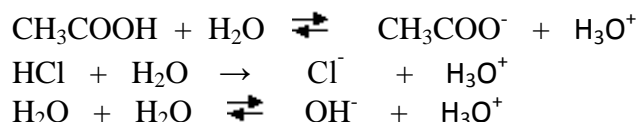
Après résolution de l'équation : $0,8 \alpha^2 + 2,25 \cdot 10^{-5} \alpha - 2,25 \cdot 10^{-5} = 0$

$$\Delta = (2,25 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \times 0,8 \times 2,25 \cdot 10^{-5} = 7,2 \cdot 10^{-5}$$

$$(\Delta)^{0,5} = 8,48 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{D'où } \alpha = (-2,25 \cdot 10^{-5} + 8,48 \cdot 10^{-3}) / 2 \times 0,8 = 0,5 \%$$

- On réalise un mélange d'acide faible CH_3COOH et d'acide fort HCl. Les réactions suivantes ont lieu



Les espèces présentes sont : CH_3COO^- , Cl^- , OH^- , H_3O^+ et CH_3COOH

Exercice 8

- Calcul du pH de la solution qui contient HNO_2 ($c_1 = 0,1 \text{ M}$) et HCN ($c_2 = 0,3 \text{ M}$).

$$\text{p}K_a(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = \text{p}K_{a_1} = 3,4 \text{ Et } \text{p}K_a(\text{HCN}/\text{CN}^-) = \text{p}K_{a_2} = 9,3$$

Les deux acides sont de forces différentes : $\Delta \text{p}K_a = \text{p}K_{a_2} - \text{p}K_{a_1} = 9,3 - 3,4 = 5,9 > 3$



La dissociation de HCN est plus faible que s'il était seul. On peut négliger la concentration des ions H_3O^+ de HCN et de H_2O devant celle des ions H_3O^+ provenant de HNO_2 .

Le pH est imposé par l'acide nitreux qui est l'acide le moins faible.

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pK}_{a_1} - \log c_1) = \frac{1}{2}(3,4 - \log(0,1)) = 2,2$$

2) Calcul du pH de la solution obtenue en mélangeant 50 ml de HF ($c_1 = 0,2\text{M}$) et 50 ml de HNO_2 ($c_2 = 0,2\text{ M}$). $\text{pK}_a(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = \text{pK}_{a_2} = 3,4$ et $\text{pK}_a(\text{HF}/\text{F}^-) = \text{pK}_{a_1} = 3,14$

Les deux acides sont de forces comparables : $\Delta\text{pK}_a = \text{pK}_{a_2} - \text{pK}_{a_1} = 3,4 - 3,14 = 0,26 < 3$

Concentration des deux acides dans le mélange.

$$c_1' = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,2 \times 50}{100} = 0,1 \text{ mol.l}^{-1} \quad c_2' = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{0,2 \times 50}{100} = 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$$



$$\text{C.M.:} \begin{cases} c_1' = [\text{F}^-] + [\text{HF}] & (1) \\ c_2' = [\text{NO}_2^-] + [\text{HNO}_2] & (2) \end{cases}$$

$$\text{E.N. S : } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{F}^-] + [\text{NO}_2^-] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

$$K_{a_1} = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} \quad (4); \quad K_{a_2} = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} \quad (5) \quad \text{et} \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad (6)$$

Approximations :

Le milieu est acide, donc $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$.

L'équation (3) devient sous la forme : $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{F}^-] + [\text{NO}_2^-]$

Les deux acides sont peu dissociés dans l'eau les équations (1) et (2) deviennent :

$$c_1' = [\text{HF}] \quad \text{et} \quad c_2' = [\text{HNO}_2]$$

$$K_{a_1} = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]} \Rightarrow [\text{F}^-] = \frac{c_1' \cdot K_{a_1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{et} \quad K_{a_2} = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} \Rightarrow [\text{NO}_2^-] = \frac{c_2' \cdot K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

En reportant ces résultats dans l'équation (3) on obtient:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_1' \cdot K_{a_1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} + \frac{c_2' \cdot K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{donc} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{c_1' \cdot K_{a_1} + c_2' \cdot K_{a_2}}$$

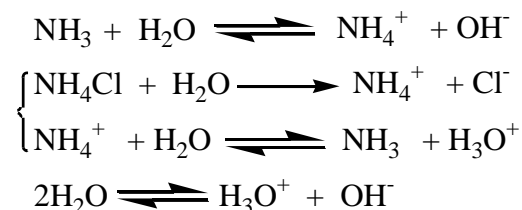
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{0,1 \times 7,2 \cdot 10^{-4} + 0,1 \times 4 \cdot 10^{-4}} = 1,06 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1} \Rightarrow$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(1,06 \cdot 10^{-2}) = 1,97$$

Exercice 9

On prépare une solution tampon avec 200 ml d'une solution d'ammoniac (NH_3) à 2 mol. l^{-1} et 300 ml d'une solution de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) à 1,3 mol. l^{-1} .

1) Equations des réactions qui se produisent en solution :



2) Calcul des concentrations de la base (NH_3) et de l'acide (NH_4^+) dans le mélange.

$$c_1 V_1 = c_1' V_{\text{total}} \Rightarrow c_1' = \frac{c_1 V_1}{V_{\text{total}}} = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} = \frac{2 \times 200}{200 + 300} = 0,8 \text{ mole/l}$$

$$c_2 V_2 = c_2' V_{\text{total}} \Rightarrow c_2' = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} = \frac{1,3 \times 300}{500} = 0,78 \text{ mole/l}$$

3) Calcul du pH de la solution.

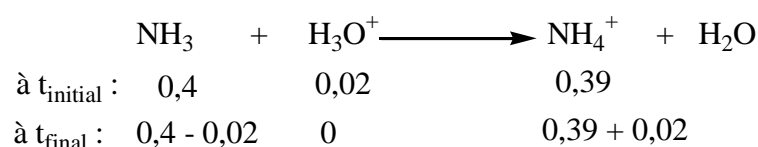
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9,24 + \log \frac{0,8}{0,78} = 9,25$$

4) Calcul de la valeur du pH après addition de 0,02 mole d'ions H_3O^+ dans ce tampon.

Les nombres de moles de la base et de l'acide dans la solution :

$$n_1 = c_1 V_{\text{total}} \quad (\text{V en litres}) \Rightarrow n_1 = 0,8 \times 500 \times 10^{-3} = 0,4 \text{ mole}$$

$$n_2 = c_2 V_{\text{total}} \quad (\text{V en litres}) \Rightarrow n_2 = 0,78 \times 500 \times 10^{-3} = 0,39 \text{ mole}$$



$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9,24 + \log \frac{0,38}{0,41} = 9,20$$

On remarque que le pH a très peu varié après addition des ions H_3O^+ , c'est précisément ce qu'on attend d'une solution tampon.

Conclusion : La variation de pH est trop faible en ajoutant H_3O^+ (acide fort) à (S) .donc (S) est une solution tampon.

5) les deux autres caractéristiques sont:

- la variation de pH d'une solution tampon est faible si on ajoute une quantité modérée d'une base forte.
- la variation de pH d'une solution tampon est faible par dilution

Exercice 10

a)- Déterminons la position du point équivalent E.

L'abscisse V_{BE} du point d'équivalence E est l'abscisse de l'extremum de la courbe représenté en fonction de VB (Volume de la base)

Ce qu'on obtient également par la méthode des tangentes (à expliquer, merci).

-On trouve : $V_{BE} \approx 14,6$ ml et $pH_E \approx 8,1$

b)- Calculons la concentration de la solution dosée.

-À l'équivalence :

$$n_A = n_B = n_{BE}$$

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$$

$$C_A = C_B \cdot \frac{V_{BE}}{V_A}$$

$$C_A = 2 \cdot 10^{-2} \times \frac{14,6}{10} = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \Gamma^{-1}$$

c)- Calculons la masse de vitamine C contenue dans le comprimé.

-Quantité de matière d'acide ascorbique ; $n = C_A \cdot V$

-Masse d'acide ascorbique :

$$-m = n \cdot M = C_A \cdot V \cdot M$$

$$-m = 2,9 \times 10^{-2} \times 0,10 \times 176$$

$$-m \approx 0,51 \text{ g}$$

5) Le pH au point équivalent est de 8,1, l'indicateur coloré qui convient le mieux pour ce dosage doit avoir une zone de virage qui couvre cette valeur.

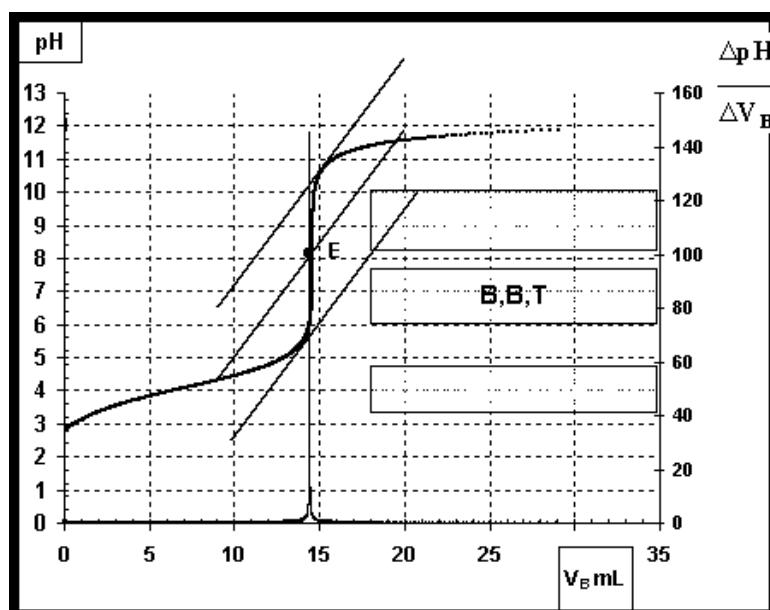
Ça sera alors la phénolphtaléine, car sa zone de virage est donnée par l'intervalle [8,10].

Mais aussi le Bleu de bromothymol dont la zone de virage [6,2-7,6] qui n'est pas loin.

Il y a un autre qui conviendrait mieux et qui n'est pas sur le tableau de l'énoncé

Il s'agit du : Rouge de crésol [Jaune 7,2 - 8,8 Rouge] dont la zone de virage couvre mieux.

(c' est une question que j' ai ajouté juste pour parler des indicateurs colorés et leurs rôle pratique en chimie des solutions)



Détermination de la position du point équivalent E