

Accompagnement personnalisé n°2.

Les réactions acido-basiques.

Exercice 1 : équations acido-basiques

✓ L'ion éthanolate de formule $C_2H_5O^-$ est la base conjuguée de l'éthanol. Il réagit avec l'eau.

1. Ecrire les demi-équations acido-basiques relatives à chaque espèce.
2. Ecrire l'équation de la réaction entre l'ion éthanolate et l'eau.
3. L'eau joue-t-elle, dans cette réaction, le rôle d'un acide ou d'une base ? Justifier la réponse.

Correction: équations acido-basiques

■ L'ion éthanolate de formule $C_2H_5O^-$ est la base conjuguée de l'éthanol. Il réagit avec l'eau.

1. $C_2H_5OH(aq) / C_2H_5O^-(aq) : C_2H_5OH(aq) = C_2H_5O^-(aq) + H^+$
 $H_2O(l) / HO^-(aq) : H_2O(l) = HO^-(aq) + H^+$
2. L'équation de la réaction est: $C_2H_5O^-(aq) + H_2O(l) = C_2H_5OH(aq) + HO^-(aq)$
3. Il y a eu un l'échange d'un proton entre les deux couples acide/base précédents.
4. L'eau cède un proton H^+ , il s'agit donc d'un acide. L'ion éthanolate capte un proton H^+ , il s'agit donc d'une base.

✓ On fait réagir l'ion méthylammonium $CH_3NH_3^+$ avec l'ion hydroxyde.

1. Ecrire les demi-équations acido-basiques relatives à chaque espèce. En déduire
2. Ecrire l'équation de la réaction.
3. L'eau joue-t-elle le rôle d'un acide ou d'une base ? Justifier la réponse.

■ On fait réagir l'ion méthylammonium $CH_3NH_3^+$ avec l'ion hydroxyde.

1. $CH_3NH_3^+(aq) / CH_3NH_2(aq) : CH_3NH_3^+(aq) = CH_3NH_2(aq) + H^+$
 $H_2O(l) / HO^-(aq) : H_2O(l) = HO^-(aq) + H^+$
2. L'équation de la réaction est: $CH_3NH_3^+(aq) + HO^-(aq) = CH_3NH_2(aq) + H_2O(l)$
3. L'eau cède un proton H^+ , il s'agit donc d'un acide.

Exercice 2 : calculer le pH d'une solution d'acide fort ou de base forte.

✓ La dissolution du chlorure d'hydrogène gazeux $HCl(g)$ dans de l'eau conduit à la formation d'une solution d'acide chlorhydrique (acide fort, noté $HCl(aq)$). La solution est obtenue en introduisant $5,2 \cdot 10^{-4} mol$ de chlorure d'hydrogène gazeux dans 200mL d'eau

1. Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du chlorure d'hydrogène $HCl(g)$ avec l'eau.
2. Déterminer le pH de la solution.
3. Rappeler l'expression du produit ionique de l'eau K_e . En déduire la concentration en ions hydroxyde.

■ **Solution d'acide forte.**

1. L'équation de la réaction de dissolution du chlorure d'hydrogène $\text{HCl}_{(g)}$ avec l'eau est :



Le chlorure d'hydrogène étant un acide fort, toutes les molécules de HCl réagissent pour former des ions oxonium H_3O^{+} .

Equation		$\text{HCl}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{Cl}^{-}_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^{+}_{(aq)}$			
Etat du système	Avancement (mol)	$n(\text{HCl})$	SOLVANT (excès)	$n(\text{Cl}^{-})$	$n(\text{H}_3\text{O}^{+})$
Etat initial	0	n_0		0	0
Etat intermédiaire	x	$n_0 - x$		x	x
Etat final	$x_{\max} = n_0$	$n_0 - x_{\max}$		$x_{\max} = n_0$	$x_{\max} = n_0$

Avec $n_0 = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

2. Ainsi, on peut écrire $[\text{H}_3\text{O}^{+}] = n_0/V = 5,2 \cdot 10^{-4} / 200 \cdot 10^{-3} = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Par conséquent, on en déduit le pH de la solution : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^{+}] = -\log (2,7 \cdot 10^{-3}) = 2,6$

3. La concentration en ions HO^{-} de la solution vaut alors $[\text{HO}^{-}] = K_e / [\text{H}_3\text{O}^{+}]$ soit $[\text{HO}^{-}] = 10^{-14} / 2,7 \cdot 10^{-3} = 3,7 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$

✓ La dissolution de pastilles de soude solide $\text{NaOH}_{(s)}$ dans l'eau conduit à la formation d'une solution d'hydroxyde de sodium (base forte, notée $\text{NaOH}_{(aq)}$).

1. Ecrire l'équation de la réaction de la soude $\text{NaOH}_{(s)}$ avec l'eau.
2. Déterminer le pH d'une solution obtenue en dissolvant 500mg de soude dans 1,00L d'eau.
3. Cette solution mère est diluée 10 fois. Quel est le pH de la solution fille ?

■ **Solution de base forte**

La dissolution de pastilles de soude solide $\text{NaOH}_{(s)}$ dans de l'eau conduit à la formation d'une solution d'hydroxyde de sodium (base forte, notée $\text{NaOH}_{(aq)}$).

1. L'équation de la réaction de la soude $\text{NaOH}_{(s)}$ avec l'eau s'écrit :



La soude étant une base forte, toutes les molécules de NaOH réagissent pour former des ions HO^{-} .

Première méthode : on sait que pour une base forte, $\text{pH} = \text{p}K_e + \log C$ avec C la concentration initiale de la base fort (NaOH).

$$C = \frac{n(\text{NaOH})}{V_{\text{solution}}} = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH}) \times V_{\text{solution}}} = \frac{500 \cdot 10^{-3}}{40,0 \times 1,00} = 0,0125 \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration en soluté apporté d'une solution obtenue en introduisant 500 mg de soude dans 1,00 L d'eau vaut .

On en déduit la valeur du pH : $\text{pH} = 10^{-14} + \log (0,0125) = 12,1$

Deuxième méthode : La soude étant une base forte, toutes les molécules de NaOH réagissent pour former des ions HO^{-} . Ainsi, on peut écrire $[\text{HO}^{-}] = C = 1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

La concentration en ions H_3O^{+} de la solution vaut alors $[\text{H}_3\text{O}^{+}] = K_e / [\text{HO}^{-}]$ soit

$$[\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-14} / 0,0125 = 8,00 \cdot 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$$

Enfin, on trouve le pH de la solution : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 12,1$.

3. Puisque cette solution mère est diluée 10 fois, cela signifie que la concentration en ions HO^- est divisée par 10, donc la concentration en ions H_3O^+ est multipliée par 10. Ainsi, le pH de la solution fille est inférieur d'une unité à celui de la solution mère, soit 11,2.

Exercice 3: acide fort ou faible ?

L'acide butanoïque est un acide carboxylique dont on notera la formule R-COOH . Il est responsable de l'odeur désagréable du beurre rance, d'où le nom d'acide butyrique (signifiant beurre en grec). On prépare une solution d'acide butanoïque de concentration en soluté apporté $c = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de volume $V = 100 \text{ mL}$. On mesure le pH de cette solution : il vaut 3,7.

1. Donner la formule de la base conjuguée de cet acide.
2. L'acide butanoïque est-il un acide fort ou un acide faible ?
3. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide butanoïque avec l'eau.

Correction: acide fort ou faible ?

1. La base conjuguée de l'acide carboxylique : R-COO^-

2. Puisque le pH de cette solution vaut 3,7, alors la concentration en ions H_3O^+ vaut $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$, soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,7} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Cette valeur étant différente de la concentration en soluté apporté. $C = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, cela signifie que toutes les molécules d'acide butanoïque n'ont pas réagi pour former des ions hydroxyde : l'acide butanoïque est un acide faible.

3. L'équation de la réaction de l'acide butanoïque avec l'eau s'écrit :



Exercice 4 : constante d'acidité

L'acide formique est l'acide carboxylique le plus simple : il a pour formule HCOOH . Il réagit avec l'eau selon la réaction d'équation : $\text{HCOOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

Une solution aqueuse d'acide formique de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a un pH de 2,9.

1. Donner le tableau descriptif de l'évolution du système (tableau d'avancement).
2. Etablir l'expression de l'avancement final x_f en fonction du pH de la solution et du volume V
3. Donner la valeur des concentrations de chaque espèce à la fin de la réaction.
4. Donner l'expression de la constante d'acidité K_A du couple. Calculer sa valeur ainsi que celle du $\text{p}K_A$.
5. Donner le diagramme de prédominance du couple $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$

Correction: constante d'acidité

1. Tableau d'avancement :

Equation		$\text{HCOOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{HCOO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$			
Etat du système	Avancement (mol)	n(HCOOH)	SOLVANT (excès)	n(HCOO ⁻)	n(H ₃ O ⁺)
Etat initial	0	n ₀		0	0
Etat intermédiaire	x	n ₀ - x		x	x
Etat final	x _f	n ₀ - x _f		x _f	x _f

$$2. x_f = n(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 10^{-\text{pH}} \times V$$

3 Concentrations effectives.

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_F = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,9} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{HCOO}^-]_F = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{HCOOH}]_F = c - [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \cdot 10^{-2} - 1,3 \cdot 10^{-3} = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} .$$

4. Constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \times [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{1,3 \cdot 10^{-3} \times 1,3 \cdot 10^{-3}}{8,7 \cdot 10^{-3}} = 1,9 \cdot 10^{-4}$$

On en déduit son pKa = - log Ka = - log (1,9.10⁻⁴) = 3,7.

5. Diagramme de prédominance :

- pour pH < pKa alors $[\text{HCOOH}]_F > [\text{HCOO}^-]_F$;
- pour pH > pKa alors $[\text{HCOOH}]_F < [\text{HCOO}^-]_F$
- pour pH = pKa alors $[\text{HCOOH}]_F = [\text{HCOO}^-]_F$

D'autres exercices.**Exercice : identifier une espèce prédominante.**

La couleur des hortensias varie avec les pigments qui les constituent. Le violet, le rose ou le bleu traduisent la présence d'anthocyanines, notées H_2A^+ , HA et A^- à cause de leurs propriétés acido-basiques. La forme HA , violette, appartient à deux couples H_2A^+/HA de $pK_{a1} = 4,3$ et HA/A^- de $pK_{a2} = 7,0$. Les autres formes, H_2A^+ et A^- , sont respectivement rose et bleue.

1. Parmi ces trois formes, lesquelles sont des acides au sens de Bronsted et lesquelles sont des bases ? Justifier ces réponses à l'aide des équilibres de Bronsted.
2. Ecrire l'équation de la réaction de la réaction de HA en tant qu'acide avec l'eau.
3. Quelle est l'expression de la constante d'acidité ? Calculer sa valeur.
4. Le pH d'une solution contenant HA est égal à 10,0. A partir de l'expression de K_{a2} , exprimer puis calculer le rapport $[A^-] / [HA]$.
5. En déduire l'espèce prédominante et la couleur de la solution.
6. Ecrire l'équation de la réaction de HA en tant que base avec l'eau. Quelle est l'expression de la constante d'acidité correspondante ?
7. Placer sur un diagramme les domaines de prédominances des formes H_2A^+ , HA et A^- suivant les valeurs du pH.

Exercice : les propriétés acidobasiques de l'ion hydrogénécarbonate.

L'ion hydrogénécarbonate HCO_3^- appartient à deux couples acide faible / base faible :

$(CO_2, H_2O) / HCO_3^-$ de $pK_a = 6,4$ (où la notation (CO_2, H_2O) représente le dioxyde de carbone dissout dans l'eau) ; et HCO_3^- / CO_3^{2-} , de $pK_a = 10,3$.

1. Montrer que l'ion hydrogénécarbonate peut réagir de deux manières différentes avec l'eau. Comment qualifierait-on cette espèce ?
 2. Ecrire les équations de ces deux réactions.
 3. Sur un unique axe gradué en pH, indiquer les domaines de prédominance des trois espèces (CO_2, H_2O) , HCO_3^- et CO_3^{2-} .
 4. Le CO_2 se dissout spontanément dans de l'eau pure laissée à l'air libre.
- 4.1. Ecrire l'équation de la réaction de (CO_2, H_2O) avec l'eau.
- 4.2. Le pH de l'eau distillée laissée à l'air libre est de 5,5. Quelle est l'origine de l'acidité de cette eau? Quelle est l'espèce prédominante à ce pH ?
- 4.3. Grâce à la valeur du pH, déterminer la concentration en ions hydrogénécarbonate dans cette solution.