

Exercices Classiques — Chapitre 10 — Acides et bases 2 : Méthodes quantitatives et applications

Table des matières

1	Dissociation d'un acide faible	2
2	État d'équilibre d'une base faible	4
3	État d'équilibre d'un ampholyte	6
4	Mélange d'acides et de bases, réaction prépondérante	8
5	Mélange d'acides et de bases, réaction prépondérante	10

1 Dissociation d'un acide faible

Niveau de difficulté : ★★☆☆ (intermédiaire)

Compétences visées :

- Identifier la transformation modélisant la dissociation d'un acide faible en solution aqueuse.
- Réaliser un tableau d'avancement et relier les grandeurs d'équilibre à la concentration initiale c_0 et au taux de dissociation α .
- Écrire l'expression de la constante d'acidité K_A et l'exploiter pour déterminer α et/ou $[\text{H}_3\text{O}^+]$.
- Réaliser une approximation de type « acide faible » ($\alpha \ll 1$) et la valider a posteriori.
- Déterminer le pH d'une solution à partir de $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Point Méthode

Dissociation d'un acide faible : démarche type

1. Écrire l'équilibre acide-base
2. Poser les grandeurs d'équilibre (en général concentrations) à partir de c_0 et du taux α .
3. Écrire la constante d'acidité
4. Approximation acide faible : $\alpha \ll 1 \Rightarrow 1 - \alpha \simeq 1$
5. Calcul du pH
6. Utilisation du diagramme de prédominance pour vérifier que l'acide est peu dissocié (on doit se trouver dans le domaine de AH)

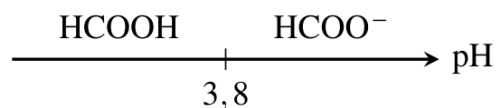
Enoncé

L'acide formique de formule HCO_2H (noté AH) est un monoacide faible de pK_A égal à 3,8.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution.
2. Calculer le taux de dissociation α de l'acide d'une solution aqueuse d'acide formique dont la concentration initiale est égale à $c_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
3. Quelle est la valeur du pH lu sur un pH-mètre trempé dans la solution précédente ?

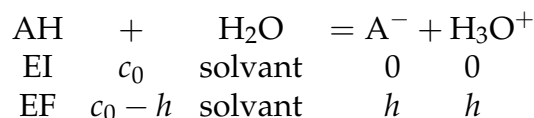
Corrigé

1. Le diagramme de prédominance est représenté figure ci-dessous.



- Pour $\text{pH} > \text{p}K_A$, $[\text{HCOO}^-] > [\text{HCOOH}]$;
- pour $\text{pH} < \text{p}K_A$, $[\text{HCOO}^-] < [\text{HCOOH}]$.

2. La réaction qui a lieu en solution est la dissociation de l'acide (réaction prépondérante) :



La constante d'équilibre s'écrit :

$$K_A = \frac{h^2}{c_0 - h} = \frac{(c_0)^2}{c_0(1 - \alpha)}$$

en définissant le taux de dissociation de l'acide par $\alpha = \frac{h}{c_0}$. Comme $K_A = 10^{-3,8}$, l'équilibre est a priori en faveur des réactifs et on peut légitimement supposer que $1 - \alpha \simeq 1$. Il vient alors :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_A}{c_0}}.$$

Application numérique : $\alpha = 4 \cdot 10^{-2}$. Le résultat obtenu légitime l'approximation réalisée.

3. Un pH-mètre mesure :

$$\text{pH} = -\log(h) = -\log(c_0) = 2,4.$$

2 État d'équilibre d'une base faible

Niveau de difficulté : ★ ★ ★ (intermédiaire)

Compétences visées :

- Identifier une base faible et écrire l'équilibre acide-base associé avec l'eau
- Ecrire un tableau d'avancement
- Relier les constantes K_A , K_B et K_e pour un couple acide-base conjugué.
- Écrire et exploiter l'expression de K_B .

Point Méthode

État d'équilibre d'une base faible

1. Identifier la base et écrire l'équilibre avec l'eau
2. Relier les constantes d'équilibre du couple acide-base conjugué :

$$K_B = \frac{K_e}{K_A}.$$

3. Poser les concentrations à l'équilibre en introduisant l'avancement ω :
4. Écrire la constante basique K_B
5. Résoudre l'équation obtenue en la simplifiant à l'aide des approximations habituelles (méthode précédente)
6. Déterminer les concentrations à l'équilibre, puis calculer le pH
7. Vérifier les hypothèses à l'aide des diagrammes de prédominance.

Enoncé

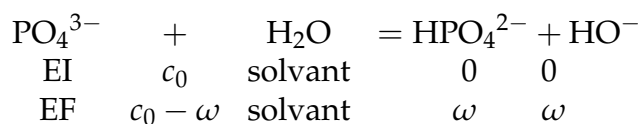
L'ion phosphate PO_4^{3-} est une base faible, elle est introduite en solution aqueuse sous forme de phosphate de sodium de concentration initiale $c_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.

On indique que l'ion phosphate intervient dans le couple acide-base $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$, de pK_A égal à 12,3.

Donnée : $pK_e = 14,0$.

Corrigé

La réaction qui a lieu en solution est la manifestation de la basicité de l'ion phosphate sur l'eau (réaction prépondérante) :



La constante d'équilibre K_B associée à cette réaction est calculée à partir des constantes d'équilibre K_A et K_e :

$$K_B = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{HO}^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} [\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{K_A} = 10^{-1,7}.$$

Nous écrivons à l'équilibre chimique :

$$K_B = 10^{-1,7} = \frac{\omega^2}{c_0 - \omega}$$

qui est une équation du second degré permettant le calcul de ω et par conséquent la détermination de l'état d'équilibre de la solution. Notons que la valeur $10^{-1,7}$ n'est pas a priori suffisamment faible pour réaliser d'approximation simplificatrice. Il vient :

$$\omega = \frac{1}{2} \left(\sqrt{K_B^2 + 4K_B c_0} - K_B \right).$$

Application numérique : $\omega = [\text{HO}^-] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{PO}_4^{3-}] = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

3 État d'équilibre d'un ampholyte

Niveau de difficulté : ★★☆☆ (intermédiaire)

Compétences visées :

- Identifier une espèce amphotère
- Déterminer la réaction acide-base prépondérante lors du mélange de deux solutions.
- Écrire la constante d'équilibre associée à une réaction acide-base à partir des constantes K_A .
- Exploiter une constante d'équilibre très petite pour réaliser une approximation contrôlée.
- Calculer les concentrations des espèces à l'équilibre.

Point Méthode

Équilibre acide-base impliquant un ampholyte

1. Identifier les espèces acides et basiques et écrire la réaction acide-base susceptible de se produire.
2. Écrire la constante d'équilibre associée à cette réaction à partir des constantes d'acidité connues :

$$K = \frac{K_{A,\text{acide formé}}}{K_{A,\text{acide consommé}}}.$$

3. Exploiter la valeur de K° :

$$K^\circ \ll 1 \Rightarrow \text{équilibre fortement déplacé vers les réactifs.}$$

4. Réaliser une approximation contrôlée : ($x \ll c_0$) et vérifier sa validité a posteriori.
5. Déterminer les concentrations à l'équilibre à partir de la valeur de x .

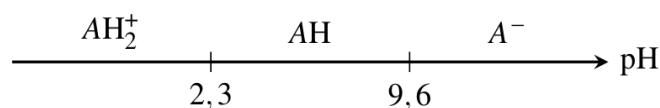
Enoncé

La glycine est un acide aminé de formule $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$, noté AH. Il participe à deux couples acido-basiques : $\text{AH}_2^+ / \text{AH}$ de $pK_{A1} = 2,3$ et AH / A^- de $pK_{A2} = 9,6$.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution.
2. Déterminer l'état d'équilibre d'une solution aqueuse dans laquelle la glycine est introduite à la concentration initiale $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Corrigé

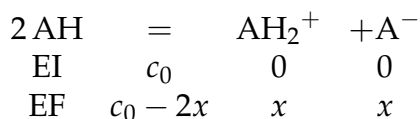
1. Le diagramme de prédominance est représenté figure ci-dessous. Pour chaque couple acido-basique, si $\text{pH} > \text{p}K_A(\text{AH}/\text{A}^-)$, $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$ tandis que pour $\text{pH} < \text{p}K_A(\text{AH}/\text{A}^-)$, $[\text{A}^-] < [\text{AH}]$.



2. L'espèce introduite est une espèce amphotère. La réaction prépondérante qui est observée dans la solution est la réaction de AH avec lui-même pour conduire aux formes protonée AH_2^+ et déprotonée A^- . Cette réaction a pour constante d'équilibre :

$$K^\circ = \frac{K_{A2}}{K_{A1}} = 10^{-7,3}.$$

En introduisant l'avancement volumique x de la réaction, il vient :



et la constante d'équilibre s'exprime en fonction de x et c_0 selon :

$$K^\circ = 10^{-7,3} = \frac{x^2}{(c_0 - 2x)^2}.$$

La très faible valeur de K° légitime de supposer un équilibre largement en faveur des réactifs, c'est-à-dire :

$$2x \ll c_0 \quad \text{et} \quad c_0 - 2x \approx c_0.$$

Il vient alors :

$$x = c_0 \sqrt{K^\circ}.$$

Application numérique : $[\text{AH}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{AH}_2^+] = [\text{A}^-] = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le résultat confirme largement la validité de notre approximation !

4 Mélange d'acides et de bases, réaction prépondérante

Niveau de difficulté : ★★☆☆ (intermédiaire)

Compétences visées :

- Identifier une solution tampon et connaître les moyens de l'obtenir.
- Écrire l'expression du pH d'une solution tampon
- Analyser l'influence d'un ajout modéré d'acide ou de base forte sur le pH.
- Apprécier le domaine de validité du modèle de solution tampon.
- Calculer le pouvoir tampon.

Point Méthode

Étude d'une solution tampon

1. Identifier le couple acide-base AH/A^- constituant la solution tampon.
2. Calculer les concentrations après mélange en tenant compte des volumes versés.
3. Vérifier la condition de solution tampon :

$$[AH] \sim [A^-].$$

4. Utiliser la relation de Henderson-Hasselbalch :

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]}{[AH]}\right).$$

5. Étudier une perturbation éventuelle (ajout d'acide ou de base forte) en raisonnant par bilan de matière avant retour à l'équilibre.

Enoncé

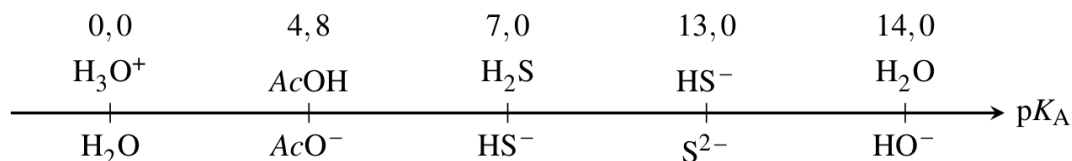
Dans un litre d'eau à 298 K, on introduit 0,15 mol de chlorure d'hydrogène HCl, 0,10 mol d'hydrogénosulfure de sodium NaHS et 0,15 mol d'acétate de sodium CH_3COONa , noté de manière abrégée AcONa. Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.

Données à 298 K : $pK_{A1} = pK_A(H_2S/HS^-) = 7,0$; $pK_{A2} = pK_A(HS^-/S^{2-}) = 13,0$; $pK_{A3} = pK_A(AcOH/AcO^-) = 4,8$.

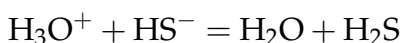
Corrigé

Les espèces introduites sont classées sur une échelle d'acidité (graduée en pK_A) ou bien positionnées sur un diagramme de prédominance. L'objectif est de déterminer l'acide le plus fort

en présence et la base la plus forte en présence. Notons que le chlorure d'hydrogène HCl se dissocie spontanément au contact de l'eau en fournissant des ions oxonium.



La première réaction prépondérante est par conséquent :



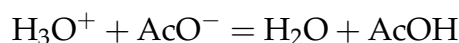
dont la constante d'équilibre est :

$$K_1^\circ = \frac{1}{K_{A1}} = 10^7 \gg 1.$$

La réaction est par conséquent une réaction prépondérante quantitative (RPQ1), et le tableau d'avancement (volumique) est :

	H_3O^+	+	HS^-	=	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$
avant RPQ1	0,15		0,10		solvant 0
après RPQ1	0,05		0		solvant 0,10

Après prise en compte de cette RPQ1, la solution est équivalente à un mélange d'acide fort H_3O^+ , de H_2S et d'ions acétate AcO^- . La deuxième réaction prépondérante s'écrit :



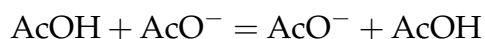
dont la constante d'équilibre est :

$$K_2^\circ = \frac{1}{K_A} = 10^{4,8} \gg 1.$$

La réaction est par conséquent une réaction prépondérante quantitative (RPQ2), et le tableau d'avancement (volumique) est :

	H_3O^+	+	AcO^-	=	$\text{H}_2\text{O} + \text{AcOH}$
avant RPQ2	0,05		0,15		solvant 0
après RPQ2	0		0,10		solvant 0,05

Après prise en compte de cette RPQ2, la solution est équivalente à un mélange d'acide acétique et d'ions acétate. La troisième réaction prépondérante s'écrit :



dont la constante d'équilibre est $K_3^\circ = 1$. La réaction est par conséquent un équilibre de contrôle qui conduit à l'équilibre chimique. Il ne modifie pas la composition des substances en présence.

À l'équilibre, la solution contient donc $[\text{AcOH}] = 0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{AcO}^-] = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{H}_2\text{S}] = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

5 Mélange d'acides et de bases, réaction prépondérante

Niveau de difficulté : ★★☆☆ (intermédiaire)

Compétences visées :

- Identifier, à partir des pK_A , l'acide le plus fort et la base la plus forte présents dans un mélange de deux couples acide-base.
- Déterminer la réaction acide-base prépondérante.
- Exprimer la constante d'équilibre d'une réaction acide-base à partir des constantes d'acidité

Point Méthode

Réaction prépondérante lors du mélange de deux couples acide-base

1. Lister les couples présents et comparer les pK_A : l'acide le plus fort est celui de pK_A le plus petit ; la base la plus forte est la base conjuguée de l'acide le plus faible.
2. Écrire la réaction prépondérante : elle met en jeu l'acide le plus fort et la base la plus forte.
3. Calculer la constante d'équilibre à partir des K_A :

$$K = \frac{K_A(A_2H/A_2^-)}{K_A(A_1H/A_1^-)} = 10^{pK_A(A_1H/A_1^-) - pK_A(A_2H/A_2^-)}.$$

4. Faire le bilan de matière après mélange (dilution) :

$$C_i = \frac{c_0 V_i}{V_{\text{tot}}} \quad \text{pour chaque soluté introduit.}$$

5. Tableau d'avancement volumique : on note x l'avancement à l'équilibre (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
6. Écrire l'équation d'équilibre en fonction de x et résoudre l'équation (méthodes TM2).
7. Calculer les concentrations à l'équilibre à partir de x .

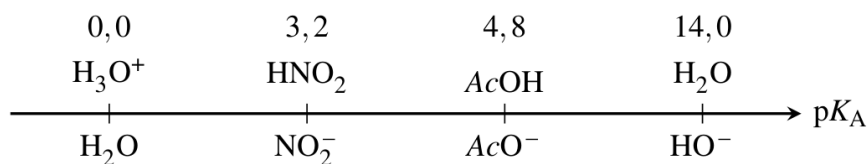
Enoncé

On mélange 10,0 mL d'une solution d'acide acétique CH_3COOH (noté AcOH) et 6,0 mL d'une solution de nitrite de sodium NaNO_2 , toutes les deux à la concentration $c_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.

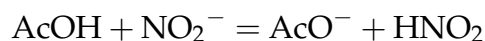
Données à 298 K : $pK_A(\text{AcOH}/\text{AcO}^-) = 4,8$; $pK_A(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$.

Corrigé

Les espèces introduites sont classées sur une échelle d'acidité (graduée en pK_A) ou bien positionnées sur un diagramme de prédominance. L'objectif est de déterminer l'acide le plus fort en présence et la base la plus forte en présence.



La première réaction prépondérante est par conséquent :



dont la constante d'équilibre est :

$$K_1^o = \frac{K_A(AcOH/AcO^-)}{K_A(HNO_2/NO_2^-)} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-3,2}} = 10^{-1,6} < 1.$$

La réaction est un équilibre de contrôle qui conduit à l'équilibre chimique (réaction limitée). En tenant compte du facteur de dilution, le tableau d'avancement (volumique) s'écrit :

	AcOH	+	NO ₂ ⁻	=	AcO ⁻	+ HNO ₂
EI	6,25 · 10 ⁻²		3,75 · 10 ⁻²		0	0
EF	6,25 · 10 ⁻² - x		3,75 · 10 ⁻² - x		x	x

La constante d'équilibre permet d'écrire :

$$K_1^o = 10^{-1,6} = \frac{x^2}{(6,25 \cdot 10^{-2} - x)(3,75 \cdot 10^{-2} - x)}.$$

L'avancement volumique x est solution d'une équation du second degré (possédant une seule solution physiquement acceptable).

Application numérique : $x = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'état d'équilibre de la solution est donc :

$$[AcO^-] = [HNO_2] = 6,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [NO_2^-] = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [AcOH] = 5,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$