Corrigé et barème – Transformations acide-base : couples, pH et ion H^+

Acide et base de Brønsted, couple acide-base et demi-équation ; les couples de l'eau, de l'acide carbonique, des acides carboxyliques et des amines, avec leurs schémas de Lewis ; l'équation d'une réaction acide-base, à partir des couples ou d'observations ; l'espèce amphotère ; le pH et la concentration en ions oxonium ; l'autoprotolyse de l'eau et le produit ionique Ke.

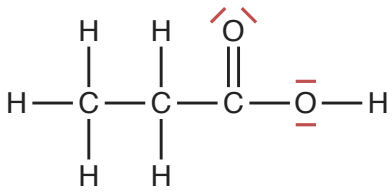
Durée : 90 min – Calculatrice autorisée – Sur 20 points · Spe-physique-chimie Terminale

Exercice 1 – L'acide propanoïque, un conservateur ★★ *(4 pts)*

a) Couple $\mathbf{C_2H_5COOH/C_2H_5COO^-}$ et $\mathbf{C_2H_5COOH = C_2H_5COO^- + H^+}$, sans électron (0,5 pt). L'eau joue le rôle de base : $\mathbf{C_2H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5COO^- + H_3O^+}$, double flèche car la réaction est limitée ; H^+ n'apparaît plus (0,5 pt). (1)

b) **Un seul**, celui du groupe –OH : les cinq H liés aux atomes de carbone ne partent pas (0,5 pt). Base conjuguée $\mathbf{CH_3–CH_2–COO^-}$ (ion propanoate), de formule brute $\mathbf{C_3H_5O_2^-}$, qui porte le groupe **carboxylate** $–COO^-$ (0,5 pt). (1)

c) $3 \times 4 + 2 \times 6 + 6 \times 1 = 30$ électrons, 15 doublets (0,5 pt) : 11 doublets liants (la double liaison C=O en compte 2) et 4 non liants, deux sur chaque oxygène (0,5 pt).



(1)

d) La charge − est portée par l'**oxygène** qui a perdu son hydrogène : il a gardé les deux électrons de la liaison O–H et porte trois doublets non liants (0,5 pt). Il utilise l'un de ces **doublets non liants** pour former une liaison avec l'ion H^+ (0,5 pt). (1)

Méthode — Le H cédé est celui du groupe –OH ; la base capte H^+ grâce à un doublet non liant.

Exercice 2 – Souffler dans une solution basique ★★ *(4 pts)*

a) CO_2,H_2O cède H^+, HO^- le capte : $\mathbf{CO_2,H_2O + HO^- \rightarrow HCO_3^- + H_2O}$ (1 pt). (1)

b) $\mathbf{HCO_3^- + HO^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O}$ (0,5 pt) : HCO_3^- cède un ion H^+, il joue le rôle d'**acide** (couple HCO_3^-/CO_3^{2-}) (0,5 pt). (1)

c) Acide : $\mathbf{CO_2,H_2O}$ (couple $CO_2,H_2O/HCO_3^-$) ; base : $\mathbf{CO_3^{2-}}$ (couple HCO_3^-/CO_3^{2-}) (0,5 pt). HCO_3^- est acide d'un couple et base de l'autre : il est **amphotère** (0,5 pt). (1)

d) Début : $[H_3O^+] = 10^{-11,8} \approx \mathbf{1,6 \times 10^{-12}\ mol\cdot L^{-1}}$; fin, à pH 8,0 : $\mathbf{1,0 \times 10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}}$ (0,5 pt). Le pH a baissé de 3,8 unités : la concentration a été multipliée par $10^{3,8}$, soit **environ 6 000** (0,5 pt). (1)

À retenir — HCO_3^- cède H^+ face à HO^- et le capte face à CO_2,H_2O : le partenaire décide du rôle d'une espèce amphotère.

Exercice 3 – Contrôler un acide chlorhydrique ★★ *(4 pts)*

a) $\mathbf{HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-}$ (0,5 pt). $[H_3O^+] = c$, pH $= -\log(2{,}0 \times 10^{-2}) \approx \mathbf{1{,}7}$ (0,5 pt). (1)

b) Facteur $100{,}0 \div 5{,}0 = 20$: $c\prime = 2{,}0 \times 10^{-2} \div 20 = \mathbf{1{,}0 \times 10^{-3}\ mol{\cdot}L^{-1}}$ (0,5 pt), pH $= \mathbf{3{,}0}$ (0,5 pt). (1)

c) $[H_3O^+] = 10^{-3{,}3} \approx \mathbf{5{,}0 \times 10^{-4}\ mol{\cdot}L^{-1}}$, environ **40 fois** moins que c (0,5 pt). **Non** : pH $= -\log(c/c^\circ)$ suppose que tout l'acide apporté a donné des ions H_3O^+, ce qui est vrai pour HCl mais pas pour l'acide propanoïque, dont seule une petite partie a cédé un ion H^+ à l'eau ; la relation donnerait 1,7 au lieu de 3,3 (0,5 pt). (1)

d) La concentration est divisée par 2 : pH $= -\log(1{,}0 \times 10^{-2}) = \mathbf{2{,}0}$, soit $1{,}7 + \log 2 \approx 1{,}7 + 0{,}3$ (0,5 pt). Le pH n'est pas proportionnel à la concentration : il ne double pas, il augmente de 0,3 (0,5 pt). (1)

Méthode — Diluer d'un facteur F fait monter le pH de log F : + 1 pour 10, + 0,3 pour 2. Et pH $= -\log c$ seulement si tout l'acide a réagi avec l'eau.

Exercice 4 – Une solution d'hydroxyde de lithium ★★★ *(4 pts)*

a) $[HO^-] = c = 3{,}2 \times 10^{-3}\ \text{mol}{\cdot}\text{L}^{-1}$; $[H_3O^+] = 1{,}0 \times 10^{-14} \div (3{,}2 \times 10^{-3}) \approx \mathbf{3{,}1 \times 10^{-12}\ mol{\cdot}L^{-1}}$, pH $\approx \mathbf{11{,}5}$ (0,5 pt). $[HO^-]$ est bien supérieure à $[H_3O^+]$: la solution est **basique** (0,5 pt). (1)

b) $[HO^-] = 3{,}2 \times 10^{-5}\ \text{mol}{\cdot}\text{L}^{-1}$, $[H_3O^+] \approx 3{,}1 \times 10^{-10}\ \text{mol}{\cdot}\text{L}^{-1}$ (0,5 pt), pH $\approx \mathbf{9{,}5}$: il a **baissé** de 2 unités (0,5 pt). (1)

c) pH 10,0 : $[H_3O^+] = 1{,}0 \times 10^{-10}\ \text{mol}{\cdot}\text{L}^{-1}$, donc $[HO^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \div (1{,}0 \times 10^{-10}) = \mathbf{1{,}0 \times 10^{-4}\ mol{\cdot}L^{-1}}$, et non 10^{-10} (0,5 pt). Les ions HO^- se conservent pendant la dilution : $3{,}2 \times 10^{-3} \times V = 1{,}0 \times 10^{-4} \times 0{,}2500$, d'où $V \approx 7{,}8 \times 10^{-3}$ L $= \mathbf{7{,}8\ mL}$ (facteur de dilution 32) (0,5 pt). (1)

d) $[H_3O^+] = 1{,}5 \times 10^{-14} \div (3{,}2 \times 10^{-3}) \approx 4{,}7 \times 10^{-12}\ \text{mol}{\cdot}\text{L}^{-1}$, pH $\approx \mathbf{11{,}3}$ (0,5 pt). À pH 7,0 : $[H_3O^+] = 1{,}0 \times 10^{-7}\ \text{mol}{\cdot}\text{L}^{-1}$, donc $[HO^-] = 1{,}5 \times 10^{-14} \div (1{,}0 \times 10^{-7}) = \mathbf{1{,}5 \times 10^{-7}\ mol{\cdot}L^{-1}}$, plus que $[H_3O^+]$: la solution est légèrement **basique** à 30 °C, où « pH 7 » n'est pas la neutralité (0,5 pt). (1)

Méthode — Pour une base dont la dissolution est totale, $[HO^-] = c$; Ke, pris à la bonne température, donne $[H_3O^+]$. Le pH de neutralité vaut 7,0 seulement à 25 °C.

Exercice 5 – La copie de Malo ★★★ *(4 pts)*

a) Deux erreurs : l'acide s'écrit en premier, couple $\mathbf{CH_3NH_3^+/CH_3NH_2}$ (0,5 pt) ; on échange un ion H^+, pas un électron : $\mathbf{CH_3NH_3^+ = CH_3NH_2 + H^+}$ (0,5 pt). (1)

b) Faux : en captant H^+, l'azote a formé une quatrième liaison avec son doublet non liant (0,5 pt). Dans l'ion méthylammonium, il est lié à **quatre atomes**, sans doublet non liant, et porte la charge + (0,5 pt). (1)

c) Deux erreurs. H^+ ne doit pas rester dans l'équation : la charge ne serait même pas conservée (-1 à gauche, 0 à droite) (0,5 pt). L'acide et la base d'un même couple ne réagissent pas : les produits seraient les réactifs. Il faut la base d'un autre couple, par exemple l'ammoniac : $\mathbf{HCOOH + NH_3 \rightarrow HCOO^- + NH_4^+}$ (0,5 pt). (1)

d) 3 unités de pH d'écart : la solution de pH 3,0 contient $10^3 = \mathbf{1\ 000\ fois}$ plus d'ions H_3O^+ (0,5 pt). Ke est le produit $[H_3O^+] \times [HO^-]$, pas la concentration d'un ion : $[HO^-] = 1{,}0 \times 10^{-14} \div (1{,}0 \times 10^{-3}) = \mathbf{1{,}0 \times 10^{-11}\ mol{\cdot}L^{-1}}$ à pH 3,0 et $1{,}0 \times 10^{-14} \div (1{,}0 \times 10^{-6}) = \mathbf{1{,}0 \times 10^{-8}\ mol{\cdot}L^{-1}}$ à pH 6,0 (0,5 pt). (1)

Le point clé — Un couple s'écrit acide/base et n'échange que des ions H^+ ; une réaction met en jeu deux couples ; une unité de pH, c'est un facteur 10 ; Ke est un produit.

Ce document est la propriété intellectuelle de Ben, professeur particulier (benprofparticulier.fr), protégée par le Code de la propriété intellectuelle (art. L. 111-1 et L. 122-4). Il est mis à disposition pour un usage personnel de révision. Toute reproduction, diffusion, mise en ligne ou revente, totale ou partielle, sans autorisation écrite est interdite et constitue une contrefaçon (art. L. 335-2).