

TD 9

Acides et bases en solution aqueuse

Exercice 1 : vrai ou faux ?

1. Plus le pK_A d'un couple acide faible/base faible est petit, plus l'acide est fort.
2. Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est forte.
3. L'introduction dans l'eau d'un acide fort AH conduit à un état final comportant les espèces AH, A^- et H_3O^+
4. L'introduction dans l'eau d'un acide faible AH conduit à un état final comportant les espèces AH, A^- et H_3O^+
5. L'introduction dans l'eau d'une base forte A^- dans l'eau conduit à un état final comportant les espèces AH et HO^-
6. Dans l'eau, tous les acides forts sont équivalents
7. Lorsqu'on a $[AH] = [A^-]$, alors $pH = pK_A$

Exercice 2 : Diagramme de prédominance de l'acide phosphorique

Une solution d'acide phosphorique de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ est additionnée de soude concentrée, sans variation de volume jusqu'à $pH = 9,5$.

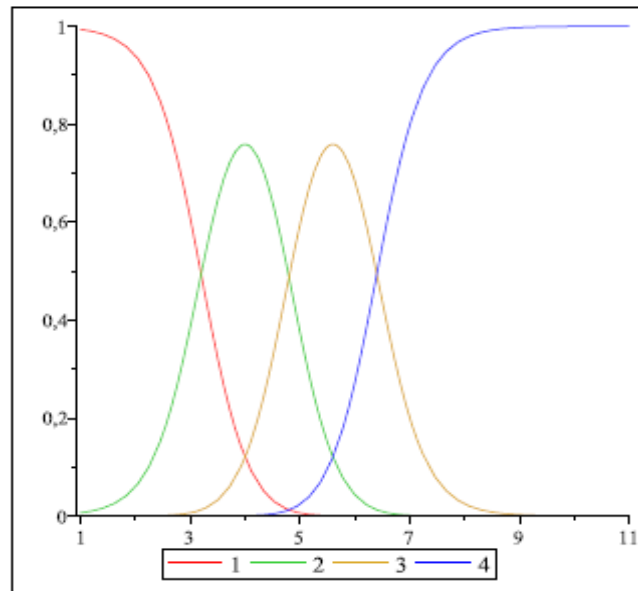
1. Donner le diagramme de prédominance des différentes espèces de l'acide phosphorique.
2. Déterminer les concentrations de toutes les espèces phosphorées.

Données : $H_3PO_4/H_2PO_4^-$: $pK_{a1} = 2,2$; $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$: $pK_{a2} = 7,2$; HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} : $pK_{a3} = 12,3$

Exercice 3 : Diagramme de distribution de l'acide citrique

L'acide citrique est un triacide noté H_3A . On donne ci-dessous une figure avec son diagramme de distribution en fonction du pH.

1. Identifier l'espèce associée à chaque courbe.
2. Déterminer numériquement les constantes d'acidité K_{ai} et les valeurs des pK_{ai} des couples acido-basiques intervenants. On explicitera les équilibres associés.
3. On note C la concentration de la solution d'acide citrique. Exprimer la relation entre C et les concentrations des différentes espèces conjuguées de l'acide citrique.
4. En utilisant les constantes d'acidité, en déduire l'expression de la concentration $[H_3A]$ en fonction des constantes K_{ai} , de C et de $h=[H^+]$. Quelle est l'équation de la fraction $x = [H_3A]/C$ de l'espèce H_3A représentée sur la figure.
5. Une espèce est supposée majoritaire si sa concentration est au moins 10 fois supérieure aux autres. Justifier que dans le cas où deux espèces seulement sont en jeu, cela correspond à une concentration supérieure à $\approx 0,9C$ (en notant C la concentration totale). Peut-on définir un diagramme de prédominance pour les espèces de l'acide citrique ? (Si oui, donner les valeurs du pH qui délimitent les domaines).
6. On prépare 500mL de solution en dissolvant dans l'eau 2,10 g d'acide citrique monohydraté, de formule $(C_6H_8O_7, H_2O)$.
 - (a) Calculer la concentration C de cette solution.
 - (b) Déterminer, à partir de C et du diagramme de distribution, la composition du mélange à $pH = 4,50$ en supposant qu'il n'y a pas eu de dilution. On donnera toutes les concentrations, y compris celles des espèces minoritaires.



Exercice 4 : pH de l'eau déminéralisée

L'expérience montre qu'une eau déminéralisée laissée à l'air libre voit son pH diminuer au cours du temps pour se stabiliser à une valeur comprise entre 5 et 6. L'explication de cette acidification de l'eau est le phénomène de **carbonatation** (responsable aussi de la diminution de la concentration en ions hydroxyde des solutions de soude ou de potasse) : la dissolution progressive dans l'eau du dioxyde de carbone présent dans l'air conduit à la formation de l'espèce hydratée CO_2 , H_2O ou $\text{CO}_2(\text{aq})$ ou encore $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, l'acide carbonique.

1. Ecrire l'équation de dissociation de l'acide carbonique dans l'eau.
2. Exprimer la constante d'acidité K_a associée à l'équation précédente.
3. En déduire l'expression du pH de la solution.
4. Sachant que $\text{p}K_a = 6,4$, calculer la valeur du quotient $[\text{HCO}_3]_{eq}/[\text{H}_2\text{CO}_3]_{eq}$ pour de l'eau déminéralisée de $\text{pH} = 5,7$. Quelle espèce prédomine alors ?
5. Dresser le tableau d'avancement molaire en fonction de V (volume considéré d'eau distillée) et de C (concentration molaire initiale en dioxyde de carbone dans l'eau distillée).
6. Déterminer la valeur de C .

Exercice 5 : pH de solutions d'acide nitrique

L'acide nitrique HNO_3 est un acide fort en solution aqueuse.

1. Déterminer le pH d'une solution d'acide nitrique de concentration $c = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
2. On dispose d'une solution commerciale d'acide nitrique de densité par rapport à l'eau $d = 1,38$ et contenant $P = 62 \%$ en masse d'acide nitrique HNO_3 . On introduit 10,0 mL de cette solution dans une fiole jaugée de volume $V = 250 \text{ mL}$ et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ; soit S la solution préparée. On dilue cent fois la solution S , soit S' la solution diluée.
 - a. Calculer la concentration de la solution S .
 - b. En déduire la concentration et le pH de S' .
 - c. Peut-on calculer le pH de S à l'aide des formules usuelles ?

Exercice 6 : pH de solutions d'hydroxyde de potassium

L'hydroxyde de potassium KOH est une base forte en solution aqueuse.

1. Déterminer le pH d'une solution d'hydroxyde de potassium ou potasse de concentration $c = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C .
2. On prépare une solution S d'hydroxyde de potassium en dissolvant une masse $m = 2,50 \text{ g}$ de ce solide dans une fiole jaugée de volume $V = 100 \text{ mL}$ et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge ; on dilue 200 fois la solution S , soit S' la solution diluée.
 - a. Calculer la concentration de la solution S .
 - b. En déduire la concentration et le pH de S' à 25°C .
 - c. Pourquoi, lorsque l'on calcule le pH d'une solution de base forte, doit-on préciser la température alors ce n'est pas nécessaire lorsqu'il s'agit d'un acide fort ?

Exercice 7 : pH d'un mélange

On mélange 40 mL d'acide chlorhydrique $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, 20 mL de chlorure de sodium $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, 20 mL d'éthanoate de sodium $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et 20 mL d'hydroxyde de sodium $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Préciser les concentrations initiales des diverses espèces en solution.
2. Calculer le pH du mélange obtenu.

Exercice 8 : pH et coefficient de dissociation d'un acide faible

1. Calculer le pH d'une solution d'acide nitreux HNO_2 de concentration C , dans les trois cas suivants :
 - $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
 - $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
 - $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
2. Calculer, pour chaque concentration, le coefficient de dissociation α de l'acide nitreux ou taux d'avancement de la réaction de l'acide nitreux avec l'eau. Conclure.

Donnée : $\text{pK}_A (\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-) = 3,2$.

Exercice 9 : pH et coefficient de protonation d'une base faible

1. Calculer le pH d'une solution de diméthylamine $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ de concentration C , dans les trois cas suivants :
 - $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$;
 - $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$;
 - $C_3 = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
2. Calculer, pour chaque concentration, le coefficient de protonation β de la diméthylamine ou taux d'avancement de la réaction de la diméthylamine avec l'eau. Conclure.

Donnée : $\text{pK}_A ((\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ / (\text{CH}_3)_2\text{NH}) = 11,0$.

Exercice 10 : pH d'ampholytes

1. Déterminer le pH d'une solution d'hydrogénosulfite de sodium, $\text{Na}^+ + \text{HSO}_3^-$, de concentration $c = 25 \text{ mmol.L}^{-1}$.
2. On prépare une solution S en mélangeant un volume $V_1 = 50,0 \text{ mL}$ de solution de carbonate de sodium, $2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$, de concentration $C_1 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ de solution de dioxyde de carbone CO_2 de concentration $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - a. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange.
 - b. En déduire le pH de S .

Données :

$\text{pK}_A(\text{SO}_2(\text{aq})/\text{HSO}_3^-) = \text{pK}_{A1} = 2,0$; $\text{pK}_A(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = \text{pK}_{A2} = 7,6$;

$\text{pK}_A(\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-) = \text{pK}'_{A1} = 6,4$; $\text{pK}_A(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = \text{pK}'_{A2} = 10,3$.

Exercice 11 : Dosage de l'ammoniac

L'ammoniac NH_3 est un gaz qui, dissous dans l'eau, donne une solution basique d'ammoniacale. Ces solutions sont vendues dans le commerce pour leur propriétés nettoyantes et détachantes. Vous avez à contrôler un produit commercial, dont le fabricant indique une fraction massique en ammoniac de 13 %, et une densité de $0,984 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20°C .

Pour réaliser le titrage, il est nécessaire de diluer 1000 fois la solution commerciale, celle-ci étant trop concentrée pour être dosée directement. On appelle S la solution diluée. Une prise d'essai de $20,0 \text{ mL}$ de solution S est titrée à l'aide d'une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique) de concentration $c_1 = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$. Après chaque ajout, on mesure le pH de la solution et on trace la courbe $\text{pH} = f(V \text{ acide ajouté})$.

1. Indiquer la réaction support de ce titrage, ainsi que sa constante d'équilibre.
2. Soit x_{eq} l'avancement de la réaction à l'équivalence. Calculer x_{eq} .
3. Déterminer le pH pour les valeurs suivantes d'avancement : $x=0$, $x_{\text{eq}}/2$, x_{eq} .
4. Comment évoluerait le pH à ces différents avancements par dilution de la solution ?
5. Représenter l'allure de la courbe de titrage. Représenter les courbes que l'on obtiendrait en diluant la solution S avant le dosage.

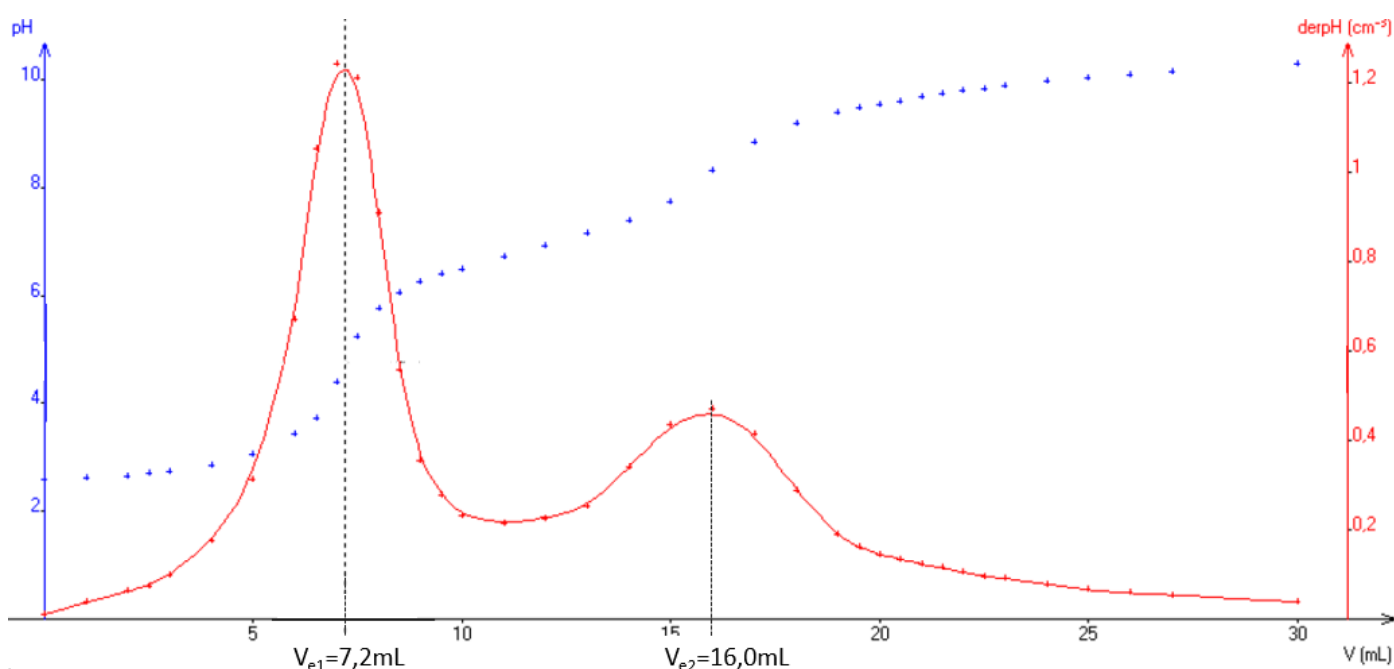
- Le volume équivalent est déterminé par la méthode des tangentes. On trouve : $V_{eq} = 9,95 \text{ mL}$. En déduire la concentration en ammoniac dans la solution S.
- Conclure quant aux spécifications du fabricant.

Exercice 12 : Titrage de l'acide phosphorique dans le Coca-Cola

Le Coca-Cola contient principalement deux acides : l'acide phosphorique H_3PO_4 et l'acide carbonique H_2CO_3 . Le deuxième pouvant être éliminé par dégazage (à l'aide d'un montage à reflux par exemple) il est possible de doser l'acide phosphorique par titrage à l'aide d'une base forte, avec repérage de l'équivalence par suivi pH-métrique.

On indique les pK_A correspondant aux couples de l'acide phosphorique : $pK_{A1} = 2,2$; $pK_{A2} = 7,2$; $pK_{A3} = 12,3$

On dose une prise d'essai $V_1 = 25 \text{ mL}$ de Coca-Cola dégazé par une solution de soude de concentration $c_0 = 0,0209 \text{ mol.L}^{-1}$. La courbe de suivi pH-métrique est indiquée ci-dessous (la courbe d'ordonnée « $derpH$ » correspond à la dérivée $\frac{dpH}{dV_0}$) :



- Ecrire les différentes équations des réactions de dosage. Calculer leur constante d'équilibre et conclure.
- Les 3 transformations sont-elles séparées ? Justifier.
- Pourquoi n'observe-t-on pas de 3^e saut de pH ? Justifier la réponse.
- Quelle est la relation normalement attendue entre V_{e1} et V_{e2} ? Montrer que la différence constatée peut être attribuée à la présence d'acide carbonique résiduel non éliminé lors du dégazage (les pK_A correspondant à l'acide carbonique valent respectivement 6,4 et 10,3).
- Exprimer la concentration en acide phosphorique.