

Chapitre 5

EQUILIBRES ACIDOBASIQUES**Exercice 1 : Les couples $\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$ et $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ (*)**

- 1) Ecrire les équilibres liant les espèces de ces deux couples.
- 2) Exprimer K_{a1} et K_{a2} . On donne $\text{p}K_{a1} = 6,4$ et $\text{p}K_{a2} = 10,3$.
- 3) L'ion HCO_3^- est un ampholyte ; vérifiez-le.
- 4) L'ion HCO_3^- apparaît dans une réaction faisant intervenir H_2CO_3 et CO_3^{2-} comme produits. Quelle est l'expression de la constante d'équilibre ? Quelle est sa valeur ?
- 5) Précisez sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance des différentes espèces.

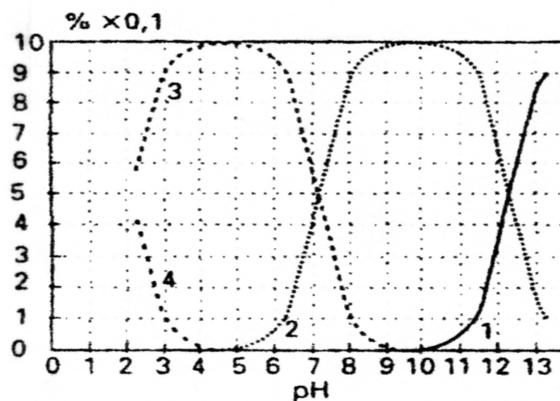
Exercice 2 : Diagramme de distribution (*)

La constante d'acidité K_a de ce couple est égale à $1,8 \cdot 10^{-5}$ à 25°C .

- 1) Pour une solution initialement à $C_0 \text{ mol.L}^{-1}$ en acide éthanoïque et ion éthanoate, exprimer les rapports $\alpha_0 = [\text{CH}_3\text{COO}^-] / C_0$ et $\alpha_1 = [\text{CH}_3\text{COOH}] / C_0$ en fonction de K_a et de $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.
- 2) Tracer sur un graphe α_0 et α_1 en fonction du pH pour des valeurs de pH comprises entre 0 et 9.
- 3) Pour quelles valeurs de pH a-t-on $\alpha_0 = \alpha_1$?

Exercice 3 : Diagramme de distribution de l'acide phosphorique (*)

Les courbes 1, 2, 3 et 4 correspondent aux pourcentages respectifs de PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- et H_3PO_4 en fonction du pH.



A l'aide du diagramme, déterminer les grandeurs suivantes :

- 1) Les valeurs des $\text{p}K_a$ des couples $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ et $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$.
- 2) Pour $\text{pH} = 2,24$, on donne : $\%4 = 42,3$ et $\%3 = 57,7$; en déduire $\text{p}K_{a1}$.
- 3) Représenter les domaines de prédominance de ces espèces phosphorées en fonction du pH.

Exercice 4 : Loi de dilution d'Ostwald (*)

On considère un acide faible AH de constante d'acidité K_a et de concentration C .

Déterminer la relation entre K_a , C et le taux de dissociation α de l'acide. Quelle en est l'expression approchée pour C petite ?

On en déduit la loi de dilution d'Ostwald, comme quoi un acide faible est d'autant plus dissocié que sa concentration est faible.

Exercice 5 : Composition d'une solution (*)

On dissout totalement 10^{-2} mol de carbonate de sodium CaCO_3 solide dans un litre d'eau pure. On mesure le pH de la solution : $\text{pH} = 11,3$. Quelle est la composition de la solution ?

Données : $\text{pK}_{a1} = 6,3$ pour le couple $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$
 $\text{pK}_{a2} = 10,3$ pour le couple $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$

Exercice 6 : pH d'un acide fort (*)

Quel est le pH d'une solution millimolaire d'acide iodhydrique HI ?

Exercice 7 : Solution d'acide éthanoïque

On considère une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH de concentration C. Le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$ est $\text{pK}_a = 4,8$.

Déterminer la composition de la solution pour a) $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, b) $C = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 8 : pH d'une base forte (*)

Quel est le pH d'une solution décimolaire de potasse KOH ?

Exercice 9 : pH d'une monobase faible (*)

Calculer le pH d'une solution d'ammoniaque NH_3 : $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$
pour a) $C = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, b) $C = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 10 : Mélange d'un acide faible et d'une base forte

On mélange 50 mL d'acide méthanoïque de concentration $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 50 mL de soude NaOH de concentration $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer le pH de la solution.

Données : $\text{pK}_a (\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = 3,8$

Exercice 11 : Mélange d'un acide faible et d'une base forte

On mélange 50 mL d'acide méthanoïque de concentration $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 50 mL de soude NaOH de concentration $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer le pH de la solution.

Données : $\text{pK}_a (\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = 3,8$

Exercice 12 : Mélange d'un acide faible et d'une base faible

On mélange 50 mL d'acide méthanoïque de concentration $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ avec 50 mL d'ammoniac NH_3 de concentration $2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer le pH de la solution.

Données : $\text{pK}_a (\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = \text{pK}_{a1} = 3,8$ et $\text{pK}_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = \text{pK}_{a2} = 9,2$

Dosages acido-basiques**Exercice 13: Dosage d'une base faible par un acide fort (**)**

On considère 100 mL d'ammoniaque ($\text{pK}_a = 9,2$) de concentration $C_b = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ que l'on dose avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Déterminer le pH avant le dosage.

2) Déterminer le volume et le pH à l'équivalence. Quel indicateur coloré utilisé pour ce dosage ?

- 3) Exprimer le pH avant l'équivalence en fonction du volume versé.
- 4) Montrer que le pH à la demi-équivalence est égal à pKa.
- 5) Exprimer le pH après l'équivalence en fonction du volume versé.
- 6) Tracer le pH comme une fonction du volume versé

Exercice 14: Dosage d'un acide faible par une base faible (**)

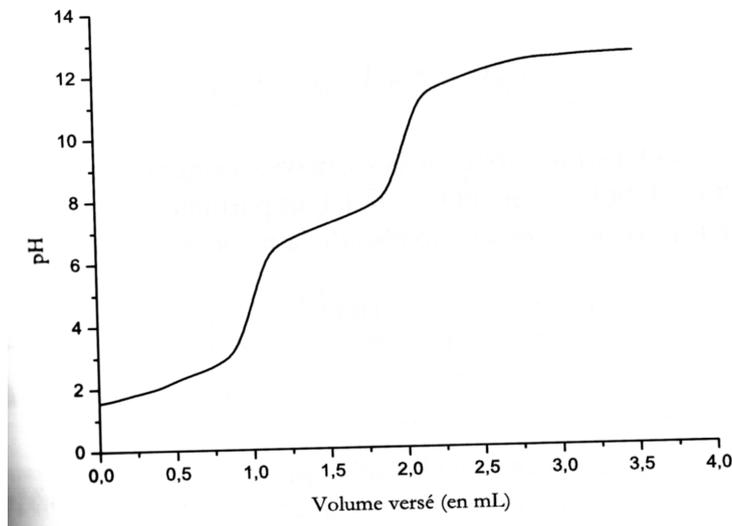
On considère 10 mL d'acide méthanoïque HCOOH ($pK_a = 3,8$) de concentration $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ que l'on dose avec une solution d'ammoniaque NH_3 ($pK_a = 9,2$) de concentration $C_b = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1) Vérifier que la réaction est bien quantitative. Ecrire la réaction du dosage.
- 2) Déterminer le pH avant le dosage.
- 3) Déterminer le volume de base versée v_e à l'équivalence.
- 4) Exprimer le pH avant l'équivalence en fonction du volume versé v . Que vaut le pH à la demi-équivalence ?
- 5) Déterminer le pH à l'équivalence.
- 6) Déterminer le pH après l'équivalence l'équivalence en fonction du volume versé v . Que vaut le pH pour un volume de base versé égal à deux fois celui de l'équivalence ?
- 7) Tracer le pH comme une fonction du volume versé

Exercice 15 : Dosage d'un polyacide faible par une base forte (**)

On titre $V_a = 10 \text{ mL}$ de solution d'acide phosphorique H_3PO_4 ($pK_{a1} = 2,1$; $pK_{a2} = 7,2$ et $pK_{a3} = 12,2$) de concentration $C_a = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution de soude de concentration $C_b = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. On donne la courbe de dosage ci-après.

- 1) Donner le diagramme de prédominance de l'acide H_3PO_4 .
- 2) Quel est le pH de la solution initiale d'après la courbe de dosage ? En déduire les espèces majoritaires et minoritaires. Peut-on négliger la dissociation du triacide H_3PO_4 ?
- 3) Reconnaître les espèces dosées à chaque saut de pH et déterminer les volumes théoriques à l'équivalence en fonction des concentrations.



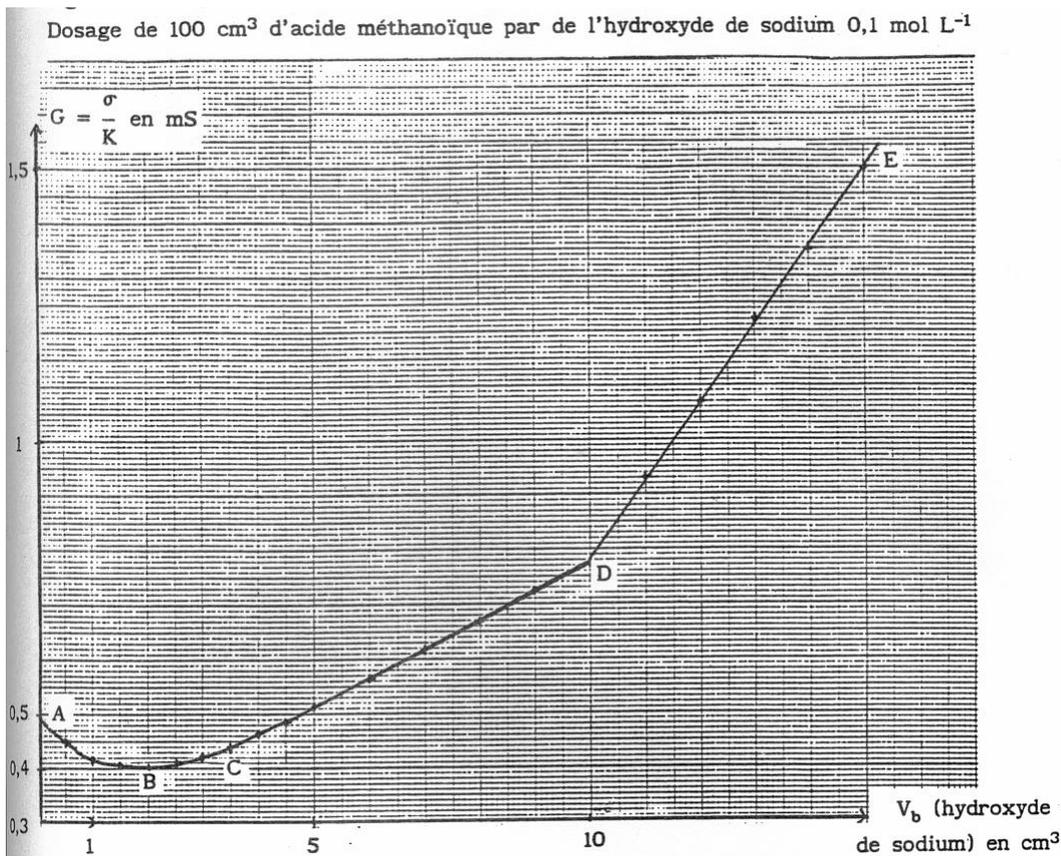
Exercice 16 : Mesures conductimétriques, dosage de l'acide méthanoïque

On dose $V_a = 100 \text{ cm}^3$ d'une solution d'acide méthanoïque HCOOH de concentration C_a inconnue par une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration C_b égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Le dosage est suivi par conductimétrie en mesurant la conductance G de la solution en fonction du volume d'hydroxyde de sodium ajouté v_b .

La dilution est négligée dans tout cet exercice.

On désigne par λ_i la conductivité molaire de l'ion "i", assimilée à la conductivité molaire à dilution infinie λ_{0i} . Le tableau suivant donne les conductivités molaires à dilution infinie de différents ions à 298 K.

Ion	H^+	Na^+	NH_4^+	OH^-	HCOO^-
$\lambda_{0i} \text{ (mS.m}^2\text{.mol}^{-1}\text{)}$	35	5	7	20	4



1)a) Pour les différentes parties de la courbe ci-dessus, écrire l'équation-bilan de la réaction de dosage et justifier le sens de variation de la courbe.

1)b) Où se trouve le point équivalent ? En déduire la concentration C_a .

2) Pour améliorer la précision du dosage, un protocole opératoire propose d'ajouter un peu d'ammoniac (n moles) à la solution d'acide méthanoïque avant le dosage, sans faire varier le volume de la solution, en veillant à mettre l'ammoniac en défaut par rapport à l'acide méthanoïque. Le dosage a été réalisé dans ces conditions et la courbe est représentée sur la figure suivante.

Données : - $\text{pK}_a(\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-) = \text{pK}_1 = 4$ $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = \text{pK}_2 = 9$

2)a) On suppose qu'avant le dosage, la concentration en HCOO^- est négligeable devant celle en HCOOH . Quelle réaction se produit quand on ajoute l'ammoniac ? Donner les concentrations en HCOOH , HCOO^- et NH_4^+ à la fin de la réaction, avant le dosage. Que peut-on dire de celle en NH_3 ?

2)b) Interpréter qualitativement les trois portions de droite: préciser dans chaque cas l'équation bilan servant de support au raisonnement et justifier rapidement le signe des pentes grâce aux valeurs des conductivités molaires ioniques à dilution infinie.

- 2)c) Calculer la quantité d'ammoniac ajoutée avant le dosage.
 2)d) Retrouver Ca.
 2)e) En quoi cette méthode permet-elle d'améliorer la précision du dosage de l'acide méthanoïque ?

