

# TD CHIM.2 : RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

## ■ CONSEILS A SUIVRE ; ERREURS A EVITER

1. En dehors des cas très simples, il est indispensable de lister les espèces acido-basiques présentes dans le milieu (généralement sur une échelle de  $pK_A$ ) ; il faut en particulier penser aux 2 couples de l'eau dans lesquels  $H_2O$  intervient, et plus généralement être très vigilant avec les amphotères, qu'il ne faut pas oublier de faire intervenir dans leurs 2 couples. Par ailleurs, il ne faut pas prendre en compte l'autoprotolyse de l'eau dans les états initiaux : les espèces  $H_3O^+$  et  $HO^-$  seront considérées comme présentes seulement si elles ont été introduites, par ex. via un acide fort ou une base forte.
2. Un pH-mètre permet généralement de mesurer le pH à 0,05 unités près, il est donc inutile de vouloir calculer un pH avec une précision plus grande !
3. Dans le cas d'un dosage pour lequel la dilution n'est pas négligeable (le volume total varie de manière non négligeable), il faut être très attentif aux bilans-matière : le plus simple est d'effectuer le bilan en terme de quantité de matière, et de ne pas oublier lors de l'utilisation de concentrations que le volume total à un instant  $t$  d'un dosage est  $V_{tot} = V_o + V_{versé}$ .
4. Il faut bien faire attention à l'écriture de la relation entre concentrations à l'équivalence dès que la stœchiométrie de la réaction est particulière.
5. Pour exploiter une courbe de dosage (par exemple pour déterminer le  $pK_A$  d'un couple), il faut se placer en des points pour lesquels le pH a une valeur caractéristique (par exemple  $pH = pK_A$  à la demi-équivalence pour le dosage d'un mono-acide faible par une base forte), ou alors en un point pour lequel le pH peut être lu avec précision, et pour lequel il est possible d'établir l'expression théorique du pH. Il ne faut a priori jamais utiliser le pH à l'équivalence que l'on peut facilement calculer de manière théorique, mais qu'on ne peut pas mesurer correctement expérimentalement en raison d'une incertitude très élevée due à la forte variation de pH.
6. L'utilisation classique d'une courbe de dosage consiste à exploiter le volume à l'équivalence afin de déterminer la concentration inconnue, et non la valeur du pH en un point particulier de la courbe.
7. Il faut parfaitement savoir écrire les relations aux équivalences dans le cas de dosages de mélanges d'acides, quelles que soient les situations (dosages successifs, simultanés, etc...).
8. Il faut savoir analyser l'allure qualitative de la courbe de dosage attendue, quelles que soient les espèces dosées, pour des suivis pH-métriques. Démarche conseillée : lister toutes les acidités susceptibles d'intervenir, les classer par ordre de  $pK_A$  croissantes (l'inverse dans le cas du dosage de bases par un acide). Vérifier ensuite les acidités dosées de manière quantitatives ( $pK_A < 10$  pour les acides,  $pK_A > 4$  pour les bases), celles dosées de manière simultanées ( $\Delta pK_A < 3$  ou 4), puis s'adapter aux données fournies par l'énoncé : nombre de sauts de pH annoncés, courbe fournie : les critères cités ci-dessus sont approximatifs !



IMPORTANT

Désigne un exercice classique, qu'il est nécessaire de savoir refaire de façon rapide et rigoureuse



Difficulté des techniques et outils mathématiques nécessaires



Difficulté d'analyse, de compréhension, prise d'initiatives

## A SAVOIR FAIRE

### Exercice 1. Identification des réactions acido-basiques 1 | 0

Parmi les réactions chimiques suivantes, indiquer celles correspondant à des réactions acido-basiques ; pour ces dernières, identifier les couples acido-basiques mis en jeu en précisant les espèces correspondant à un acide ou une base.

- a.  $\text{Zn(OH)}_{2(s)} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{HO}^-$       b.  $\text{Br}_{2(g)} = 2 \text{Br}_{(g)}$       c.  $2 \text{Al}(s) + 3 \text{H}_2\text{O}(l) = \text{Al}_2\text{O}_3(s) + 3 \text{H}_2(g)$   
d.  $\text{HNO}_3 + \text{F}^- = \text{NO}_3^- + \text{HF}$       e.  $\text{U}^{4+} + \text{HO}^- = \text{U(OH)}^{3+}$       f.  $\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + 2 \text{HO}^-$   
g.  $4 \text{Mn(OH)}_{2(s)} + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{Mn(OH)}_3$
- 

### Exercice 2. Autour du pH | 0 | 1

1. Quel est le pH d'une solution contenant des ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  à la concentration  $c = 3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ? d'une solution 10 fois plus concentrée ? 100 fois moins concentrée ?
  2. Quelle est la concentration en ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et en ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  d'une solution d'eau de Javel de  $\text{pH} = 11,5$  ?
  3. Quelle est la concentration en ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et en ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  d'un vinaigre blanc de  $\text{pH} = 2,4$  ? (le composant principal du vinaigre est l'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).
- 

### Exercice 3. Solutions acides et basiques 1 | 1

Etablir la condition de pH pour qu'à 25°C, une solution soit acide puis basique. Donnée à 25°C :  $K_e = 10^{-14}$

---

### Exercice 4. Constante d'acidité et force de l'acide | 2 | 2

- 1) On met en solution de l'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à la concentration  $c = 0,1 \text{ mol/L}$  dans de l'eau pure. Déterminer les concentrations des espèces à l'équilibre ainsi que le pH de la solution ainsi obtenue. Donnée : constante d'acidité de l'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  :  $K_A = 10^{-4,8}$ .
  - 2) Faire le lien entre le taux de dissociation d'un acide faible HA et la valeur de sa constante d'acidité.
- 

### Exercice 5. Couples de l'eau 1 | 0

En exploitant leur définition, établir les constantes d'acidité puis les  $\text{p}K_A$  des couples de l'eau.

---

### Exercice 6. Lien entre constantes d'acidité et de basicité 1 | 0

Etablir le lien entre constantes  $K_A$  et  $K_B$  pour un couple acidobasique donné, puis entre  $\text{p}K_A$  et  $\text{p}K_B$ .

---

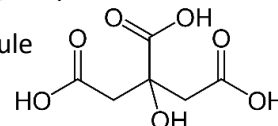
### Exercice 7. Domaines de majorité et de prédominance | 1 | 1

- 1) Etablir les domaines de majorité et de prédominance d'un couple acido-basique en fonction du pH.
  - 2) Tracer les diagrammes de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  ( $\text{p}K_A = 9,2$ ) et de l'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  qui est un triacide ( $\text{p}K_{A,i} = 2,1 ; 7,2 ; 12,4$ ).
  - 3) L'acidité du jus de citron est due à l'acide citrique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  ( $\text{p}K_A = 3,1$ ) Le pH du jus de citron frais étant voisin de 2,5, quelle est l'espèce qui prédomine dans ce jus ?
-

## Exercice 8. Diagramme de distribution de l'acide citrique | 1 | 0

L'acide citrique est présent dans de nombreux organismes vivants ; il est particulièrement abondant dans le citron, dont il tire son nom, mais il est également produit de manière synthétique en quantités très importantes. Il joue un rôle majeur en biochimie, intervenant notamment dans le cycle de Krebs parfois appelé cycle de l'acide citrique (la plus grande partie de l'énergie produite par la respiration cellulaire est issue de ce cycle). Il est également très utilisé dans l'industrie agroalimentaire (exhausteur de goût, régulateur de pH, etc.)

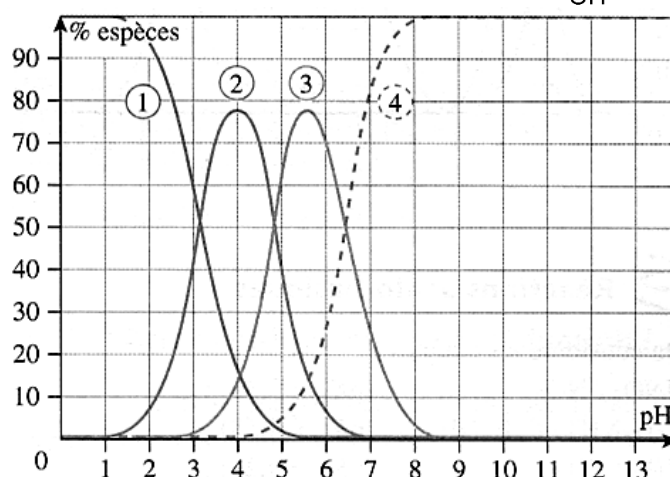
Le document ci-dessous donne le diagramme de distribution de l'acide citrique de formule  $C_6H_8O_7$ , triacide noté  $H_3A$ , en fonction du pH.



Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant « A » lorsque le pH varie.

- 1) Identifier chacune des courbes.
- 2) En déduire les constantes  $pK_{Ai}$  et  $K_{Ai}$  des différents couples.
- 3) Considérons une solution d'acide citrique à la concentration  $c = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Déterminer la composition du mélange à  $pH = 6$ .

Rép. : 1) (1) = %  $H_3A$  ; (2) = %  $H_2A^-$  (3) = %  $HA^{2-}$  2)  $pK_{a1} = 3,2$  (ou 3,3) ; 4,7 (ou 4,8) ; 6,4



## Exercice 9. Réactions acide-base | 1 | 1

- 1) Tracer un diagramme de prédominance des espèces acido-basiques présentées dans le tableau ci-dessous.
- 2) Pour chacun des mélanges acide et base ci-dessous, écrire la réaction acido-basique possible et calculer sa constante d'équilibre. Les  $pK_A$  des couples sont donnés dans le tableau.
  - a) Acide nitreux  $HNO_2$  et phénolate de sodium  $\varphi O^- Na^+$  ;
  - b) Hypochlorite de sodium  $ClO^- Na^+$  et acide fluorhydrique  $HF$  ;
  - c) Benzoate de sodium  $\varphi COO^- Na^+$  et chlorure d'ammonium  $NH_4^+ Cl^-$  ;
  - d) Éthanoate de sodium  $CH_3COO^- Na^+$  et acide hypobromeux  $HOBr$

<b>Couple</b>	$HNO_2/NO_2^-$	$\varphi OH/\varphi O^-$	$HClO/ClO^-$	$HF/F^-$
<b><math>pK_A</math></b>	3,3	9,9	7,5	3,2
<b>Couple</b>	$NH_4^+/NH_3$	$CH_3COOH/CH_3COO^-$	$HBrO/BrO^-$	$\varphi COOH/\varphi COO^-$
<b><math>pK_A</math></b>	9,2	4,7	8,7	4,2

Rép. : 1)  $K = 10^{6,6}$  2)  $K = 10^{4,3}$  3)  $K = 10^{-5}$  4)  $K = 10^{-4}$

## Exercice 10. Réactions acide-base favorisées ou défavorisées | 1 | 1

- 1) Pour les mélanges en solution aqueuse ci-dessous, représenter les espèces initialement présentes sur une échelle de  $pK_A$ , puis indiquer si la réaction est favorisée ou défavorisée thermodynamiquement. Calculer ensuite la constante de réaction associée.

- a) Mélange d'hydroxyde de sodium  $\text{HO}^-$  ;  $\text{Na}^+$  et d'éthanoate de sodium  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ;  $\text{Na}^+$ .
- b) Mélange de nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4^+$  ;  $\text{NO}_3^-$  et d'éthanoate de sodium  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ;  $\text{Na}^+$ .
- 2) Pour les mélanges en solution aqueuse ci-dessous, représenter les espèces initialement présentes sur un diagramme de prédominance, puis indiquer si la réaction est favorisée ou défavorisée thermodynamiquement. Calculer ensuite la constante de réaction associée.
- a) Mélange d'acide carbonique  $\text{CO}_{2,\text{aq}} = \text{H}_2\text{CO}_3$  et d'ions phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  ;
- b) Mélange d'hydrogencarbonate de sodium  $\text{HCO}_3^-$  ;  $\text{Na}^+$  et d'hydrogénophosphate de disodium  $\text{HPO}_4^{2-}$  ;  $2\text{Na}^+$ .
- Données :**  $\text{p}K_{A1}(\text{NH}_4^+, \text{NH}_3) = 9,2$  ;  $\text{p}K_{A2}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$  ;  
 $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\text{p}K_A = 2,1 ; 7,2 ; 12,4$ ) ;  $\text{CO}_{2,\text{aq}} = \text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{p}K_A = 6,3 ; 10,3$ ).

### Exercice 11. Détermination du pH dans quelques cas classiques 2 ou 3 | 1

Pour chacun des exemples ci-dessous, calculer le pH des solutions décrites (on considèrera que le pH est imposé par une unique réaction acido-basique, qui sera celle de constante d'équilibre la plus élevée, soit celle du meilleur acide sur la meilleure base).

1. acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  à  $10^{-2}$  mol/L.
2. soude (hydroxyde de sodium)  $\text{NaOH}$  à  $10^{-2}$  mol/L.
3. acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à  $10^{-2}$  mol/L ( $\text{p}K_A = 4,8$ ).
4. ammoniac  $\text{NH}_3$  à  $10^{-2}$  mol/L ( $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ ).
5. acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à  $10^{-2}$  mol/L ( $\text{p}K_{Ai} = 2,1 ; 7,2 ; 12,4$ )
6. \*\* mélange d'acide hypochloreux  $\text{HClO}$  à  $10^{-2}$  mol/L et d'ions hypochlorites à  $10^{-4}$  mol/L ( $\text{p}K_A = 7,5$ )
7. \*\* mélange d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{p}K_A = 4,8$ ) à  $10^{-2}$  mol/L et d'ions cyanures  $\text{CN}^-$  ( $\text{p}K_A = 9,3$ ) à la concentration  $10^{-2}$  mol/L.

### Exercice 12. Constantes d'équilibre de réactions de titrages acido-basiques IMPORTANT | 1 | 1

Déterminer les constantes d'équilibre des réactions de titrage par la soude  $\text{NaOH}$  des acides suivants :

- 1) acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  ;
- 2) acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{p}K_A = 4,8$ ) ;
- 3) acide hypoiodéux  $\text{HIO}$  ( $\text{p}K_A = 10,6$ )
- 4) ion hydrogénosulfure  $\text{HS}^-$  ( $\text{p}K_A = 13$ )

### Exercice 13. Etude des systèmes chimiques avant et après l'équivalence 1 | 1

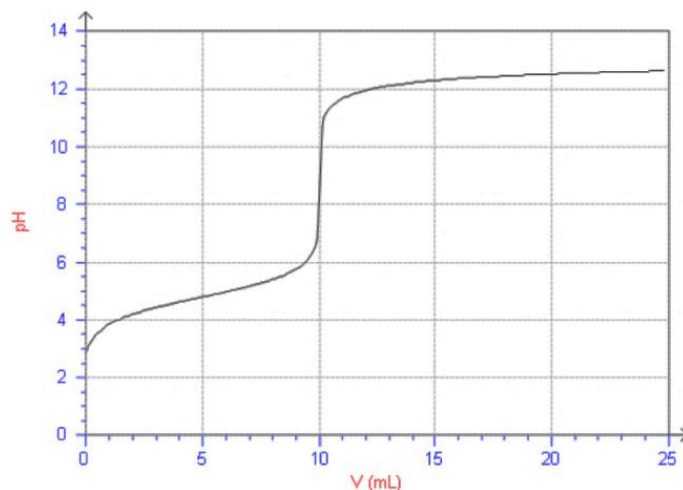
Considérons le titrage acido-basique d'un volume  $V_a$  d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à la concentration  $c_a$  par de la soude  $\text{NaOH}$  à la concentration  $c_b$  :  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ . Etablir les espèces chimiques majoritaires et limitantes avant et après l'équivalence, ainsi qu'à l'équivalence, soit pour des volumes  $V$  de soude versés tels que  $V < V_{\text{eq}}$  ;  $V > V_{\text{eq}}$  et  $V = V_{\text{eq}}$ .

### Exercice 14. Equivalence pour le titrage d'un acide faible par une base forte



La courbe ci-contre correspond au titrage avec suivi pH-métrique d'un volume  $V_0 = 100$  mL d'une solution d'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentration  $c_a$  par de la soude à la concentration  $c = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ .

1. Déterminer la concentration  $c_a$  de l'acide éthanóique.
2. Parmi les indicateurs colorés acido-basiques fournis en annexe avec leur zone de virage, indiquer celui qui serait le mieux adapté pour un suivi colorimétrique de ce dosage. Existe-t-il d'autres indicateurs colorés envisageables ?

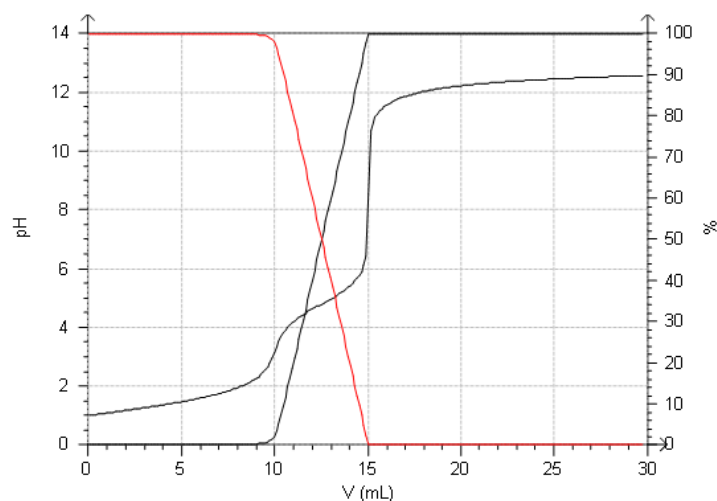
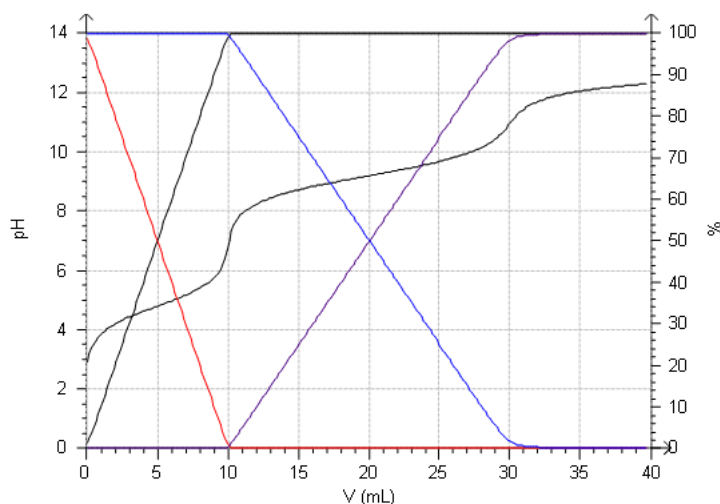


### Exercice 15. Dosages de polyacides, polybases, et de mélanges d'acides



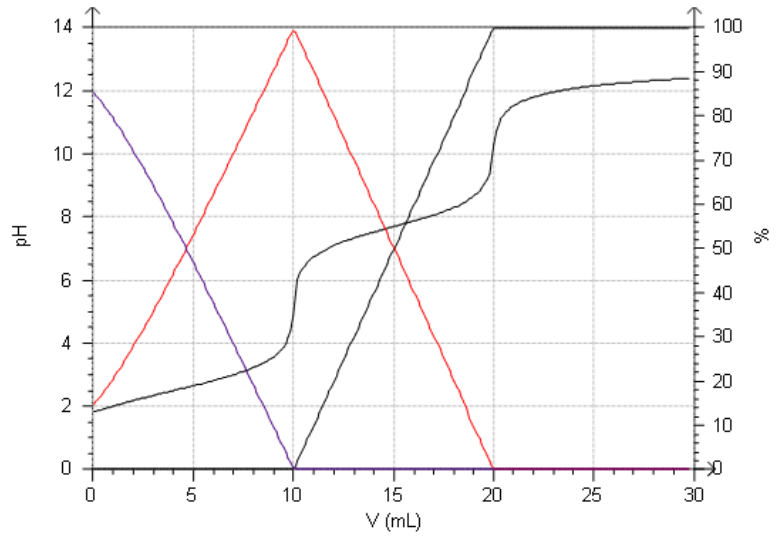
Pour chacun des titrages suivants de volumes  $V_i$  de polyacides ou mélanges d'acides aux concentrations  $c_i$  par de la soude à la concentration  $c = 0,1 \text{ mol/L}$ , écrire les relations aux équivalences et déterminer les concentrations inconnues.

- 1) Mélange acide fort + acide faible : titrage d'un volume  $V_A = 10$  mL d'un mélange {acide chlorhydrique HCl à la concentration  $c_1$  + acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{p}K_A = 4,8$ ) à la concentration  $c_2$ }.

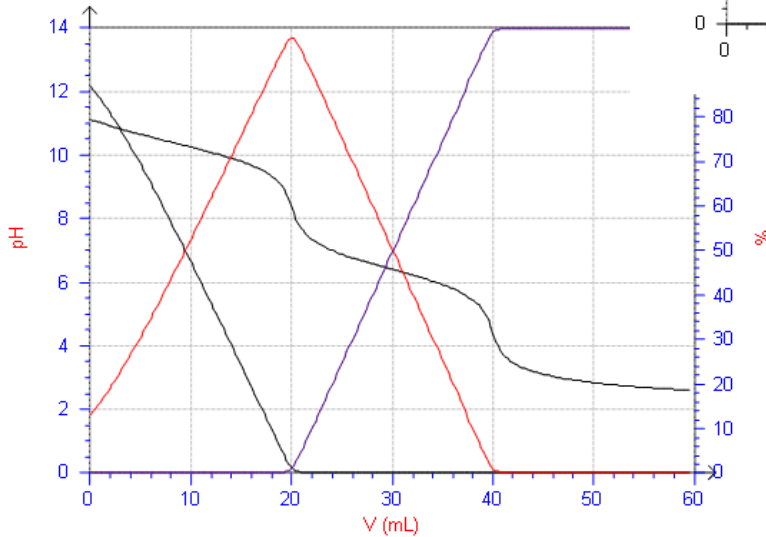


- 2) Mélange de deux acides faibles : titrage d'un mélange { volume  $V_1 = 5$  mL d'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{p}K_{A1} = 4,8$ ) à la concentration  $c_1$  + volume  $V_2 = 5$  mL d'acide cyanhydrique HCN ( $\text{p}K_{A2} = 9,2$ ) à la concentration  $c_2$ }

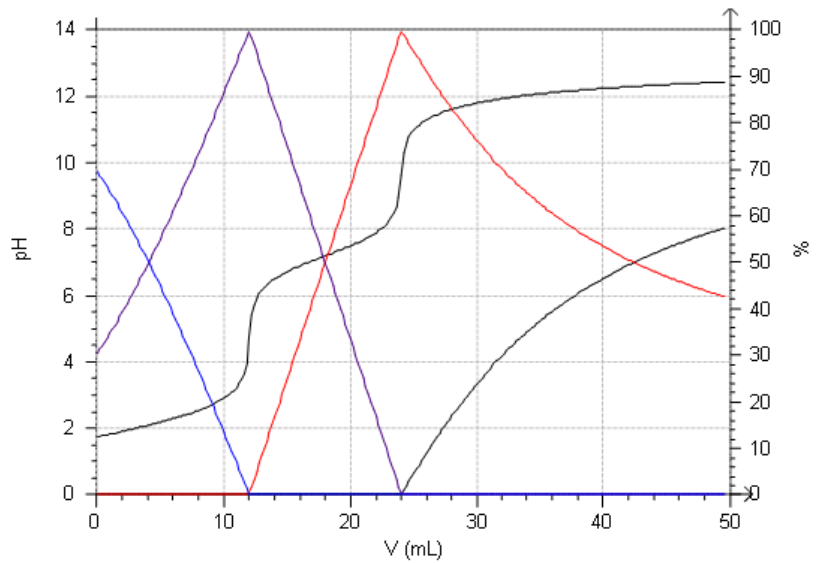
3) Titrage d'un diacide : titrage d'un volume  $V_A = 10$  mL de l'acide tellureux  $H_2TeO_3$  (diacide de  $pK_{A1} = 2,6$  ;  $pK_{A2} = 7,7$ ) à la concentration  $c_a$ .



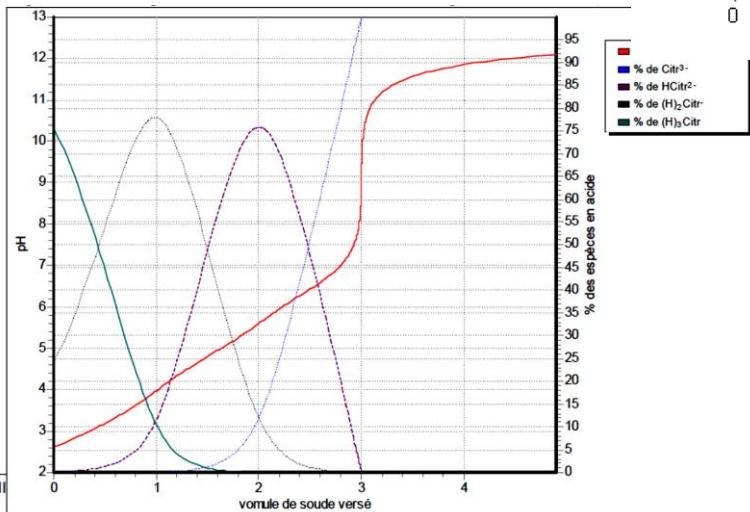
4) Polybase par un acide fort : titrage d'un volume  $V_p = 20$  mL d'ions carbonates  $CO_3^{2-}$  (dibase de  $pK_{A1} = 6,4$  ;  $pK_{A2} = 10,3$ ) à la concentration  $c_B = 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> par l'acide chlorhydrique HCl à la concentration  $c_A = 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>.



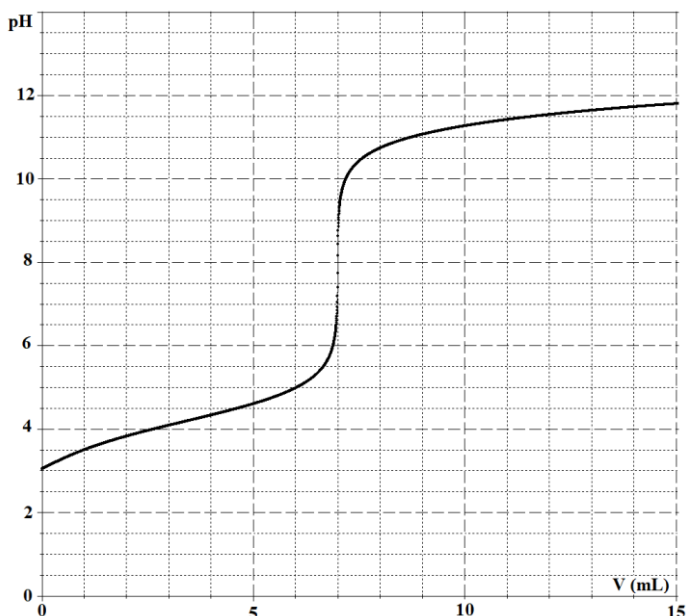
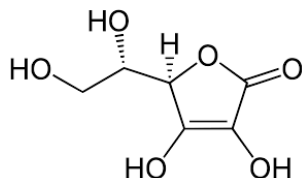
5) Titrage d'un polyacide – bis : titrage d'un volume  $V_a = 20$  mL d'acide phosphorique  $H_3PO_4$  à la concentration  $c_a$  (polyacide de  $pK_{A1} = 2,1$  ;  $pK_{A2} = 7,2$  ;  $pK_{A3} = 12,4$ ) par la soude NaOH à la concentration  $c = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup>.



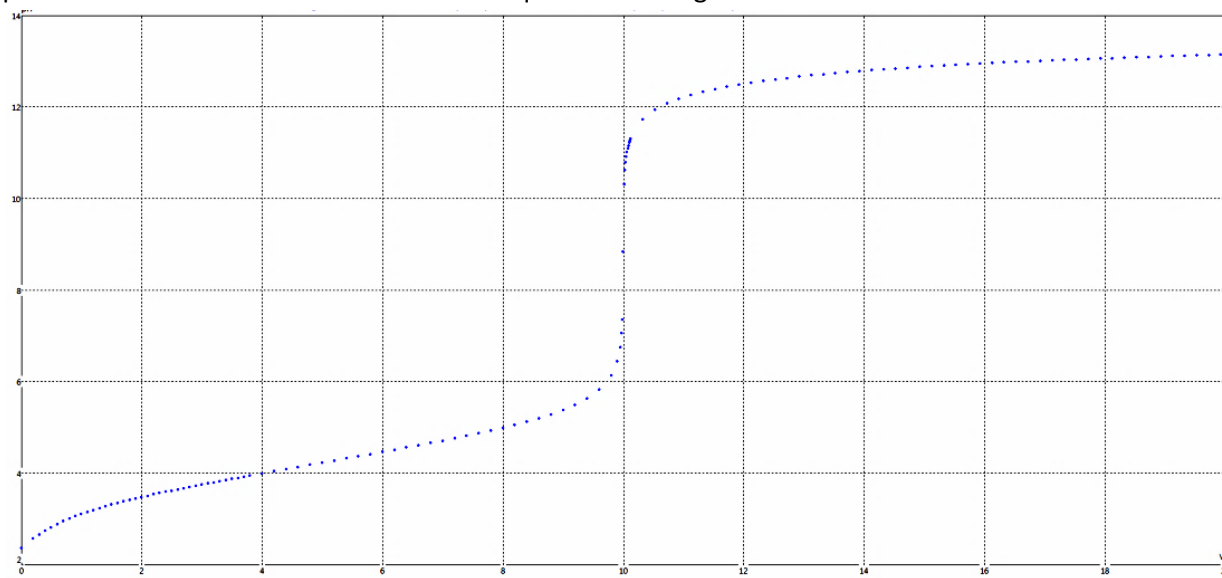
6) Titrage d'un polyacide – ter : titrage d'un volume  $V_a = 20$  mL d'acide citrique à la concentration  $c_a$  (polyacide de  $pK_{A1} = 3,2$  ;  $pK_{A2} = 4,7$  ;  $pK_{A3} = 6,4$ ) par la soude NaOH à la concentration  $c = 0,1$  mol.L<sup>-1</sup>



- 7) Titration d'un polyacide – quater : Titration d'un volume  $V_a = 50$  mL d'acide ascorbique<sup>1</sup> (vitamine C, qui est également un puissant antioxydant largement utilisé dans l'agroalimentaire)  $\text{AsCH}_2$  à la concentration  $c_a$  (polyacide de  $\text{p}K_{A1} = 4,2$  ;  $\text{p}K_{A2} = 11,7$ ) par la soude  $\text{NaOH}$  à la concentration  $c = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$



- 8) Titration d'un mélange de monoacides – bis : titration d'un volume  $V_0 = 50$  mL d'un mélange d'acide éthanoïque ( $\text{p}K_{A1} = 4,8$ ) et d'acide méthanoïque ( $\text{p}K_{A2} = 3,8$ ) à la même concentration  $c_a$  par de la soude molaire ( $\text{NaOH}$  à  $1 \text{ mol/L}$ ).
- Déterminer la concentration  $c_a$ .
  - En utilisant un tableau des caractéristiques des indicateurs colorés (voir cours), proposer un indicateur permettant d'effectuer un suivi colorimétrique de ce dosage.



## EXERCICES

### Exercice 16. Constantes de réaction acido-basiques | 1 | 1

On considère les couples acido-basiques suivants dont on donne les  $\text{p}K_A$  :

<sup>1</sup> Le nom « ascorbique » vient du préfixe grec *a* (privatif) et de *scorbut*, signifiant littéralement « anti-scorbut » qui est une maladie due à une déficience en vitamine C.

Acide méthanoïque (ou acide formique) / ion méthanoate (ou formiate) :  $\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-$  :  $\text{p}K_A = 3,7$  ;

Acide arsénique / ion arsénate :  $\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{H}_2\text{AsO}_4^-$  :  $\text{p}K_A = 2,2$  ;

Acide hypochloreux / ion hypochlorite :  $\text{HClO} / \text{ClO}^-$  :  $\text{p}K_A = 7,5$  ;

Acide borique / ion borate :  $\text{HBO}_2 / \text{BO}_2^-$  :  $\text{p}K_A = 9,2$  ;

2) Tracer un diagramme de prédominance de ces différentes espèces acido-basiques.

3) Ecrire l'équation bilan et déterminer la constante d'équilibre de la réaction de :

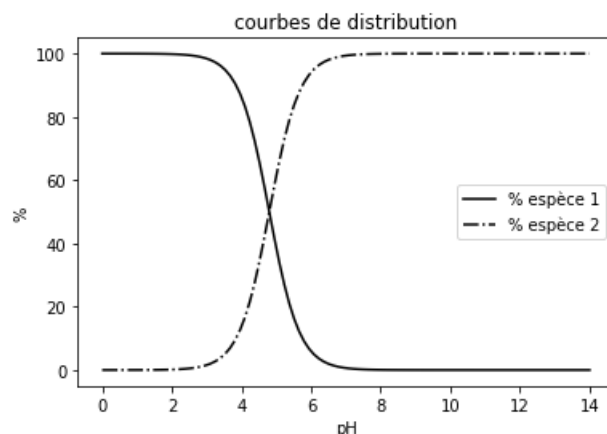
a) l'ion formiate avec l'acide hypochloreux ;

b) l'acide arsénique avec l'ion borate

c) L'acide arsénique avec l'ion formiate

### Exercice 17. Tracé d'un diagramme de distribution (S. Marze) 💡 1 | 🔧 1

1. On donne ci-dessous les courbes de distribution des espèces du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  ( $\text{p}K_A = 4,8$ ). Identifier chacune des deux courbes.



2. On donne ci-dessous le code Python ayant permis de tracer ce graphe. Complétez les lignes 9 et 10.

1	<code>import matplotlib.pyplot as plt</code>	<code># importation des bibliotheques</code>
2	<code>import numpy as np</code>	
3		
4	<code>pKa = 4.8</code>	<code># on entre ici la valeur du pKa du couple</code>
5	<code>Ka = 10**(-pKa)</code>	<code># calcul du Ka correspondant</code>
6	<code>pH = np.linspace(0,14,100)</code>	<code># tableau de 100 abscisses équidistantes de 0 à 14</code>
7	<code>H = 10**(-pH)</code>	<code># tableau des 100 valeurs de [H3O+] correspondantes</code>
8	<code>pourcAH =</code>	<code># tableau des 100 valeurs de % acide correspondantes</code>
9	<code>pourcA =</code>	<code># tableau des 100 valeurs de % base correspondantes</code>
10		
11		
12	<code>plt.figure(1)</code>	<code># ouvre la figure notee figure(1)</code>
13	<code>plt.plot(pH,pourcAH,'k',label='% espèce 1')</code>	<code># trace la courbe de distribution de AH</code>
14	<code>plt.plot(pH,pourcA,'k-',label='% espèce 2')</code>	<code># trace la courbe de distribution de Aplt.</code>
15	<code>legend(loc='center right')</code>	<code># legende</code>
16	<code>plt.title('courbes de distribution')</code>	<code># titre</code>



17	plt.xlabel('pH')	# nom axe abscisses
18	plt.ylabel('%')	# nom axe ordonnees
19	plt . show ()	# ouvre la fenetre graphique

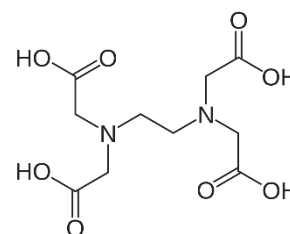
### Exercice 18. pH et composition (S. Marze) 1 | 1

- Tracer le diagramme d'espèces majoritaires pour le couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ .
- On introduit  $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-1}$  mol d'éthanoate de sodium  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (solide ionique totalement soluble dans l'eau) dans  $V = 1,0$  L d'une solution tamponnée à  $\text{pH} = 2$ . Calculer les concentrations  $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  et  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  à l'équilibre.
- Même question qu'en 2. si la solution est tamponnée à  $\text{pH} = 8$ .
- Même question qu'en 2. si la solution est tamponnée à  $\text{pH} = 4$ .

On donne :  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^- : \text{p}K_A = 4,8$

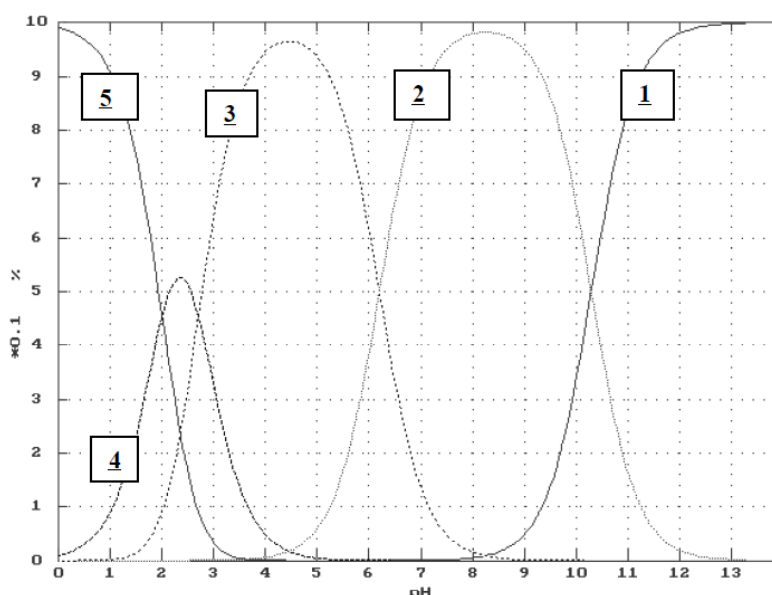
### Exercice 19. Diagramme de distribution de l'EDTA IMPORTANT | 1 | 1

On considère l'acide éthylènediaminetétraacétique, ou EDTA, représenté ci-contre, noté  $\text{H}_4\text{Y}$ . Wikipédia : L'EDTA s'utilise dans de nombreuses applications, par exemple dans l'industrie du papier, la photographie ou les industries de l'hygiène et l'alimentaire



L'acide  $\text{H}_4\text{Y}$  est un tétraacide dont les  $\text{p}K_A$  sont notés :  $\text{p}K_{A1} < \text{p}K_{A2} < \text{p}K_{A3} < \text{p}K_{A4}$ .

- Le graphe donné ci-dessous représente le pourcentage des différentes espèces en fonction du pH (courbes de distribution des espèces). Identifier chaque courbe.



- Déterminer graphiquement les valeurs des  $\text{p}K_A$ .
- On considère une solution de concentration totale  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1}$  mol.L<sup>-1</sup> tamponnée à  $\text{pH} = 6$ . Quelles sont les espèces majoritaires ? Déterminer leur concentration à l'aide du graphe.

### Exercice 20. pH d'une solution d'acide méthanoïque IMPORTANT | 1 ou 2 | 1 ou 2

Considérons une solution aqueuse d'acide méthanoïque (également appelé acide formique), de  $\text{p}K_A = 3,8$ , à la concentration  $c_0$ .

Calculer le pH de cette solution pour les concentrations suivantes :  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

*Wikipédia : Dans la nature, on le trouve dans les glandes de plusieurs insectes, comme les abeilles et les fourmis, mais aussi sur les poils des feuilles de certaines plantes comme les orties. Son nom trivial formique vient du mot latin formica qui signifie fourmi, car il fut isolé pour la première fois par distillation de fourmis.*

---

**Exercice 21. pH d'une solution d'acide sulfurique**   **1 ou 2**  **1**

L'acide sulfurique est un diacide. Sa 1<sup>ère</sup> acidité forte et sa 2<sup>ème</sup> acidité est faible ( $\text{p}K_A = 1,9$ ). On considère une solution d'acide sulfurique à  $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

1. Que signifie, pour l'acide sulfurique, avoir sa 1<sup>ère</sup> acidité forte ? A quel système équivalent peut-on assimiler une solution d'acide sulfurique à cette concentration  $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ?
2. Que signifie, pour l'acide sulfurique, avoir sa 2<sup>ème</sup> acidité faible ? En déduire la composition du système et le pH à l'équilibre.
3. Parfois, pour simplifier les calculs, l'acide sulfurique est supposé diacide fort. Quel est la composition du système et le pH de la solution dans le cadre de cette hypothèse ? Conclusion ?

---

**Exercice 22. Composition à l'équilibre d'un mélange**  **2**  **1**

On réalise 1,0 L de mélange équimolaire  $n_0 = 10^{-2} \text{ mol}$  d'acide lactique ( $\text{p}K_A = 3,9$ ) et d'hydroxyde de sodium  $\text{HO}^-$  ;  $\text{Na}^+$ . Déterminer l'état final du système.

---

**Exercice 23. Préparation d'une solution tampon**  **2 ou 3**  **1**

On prépare une solution tampon de  $\text{pH} = 4,7$  à partir d'acide acétique et d'acétate de potassium. On donne :  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  :  $\text{p}K_A = 4,8$ .

1. Calculer le rapport des concentrations  $[\text{CH}_3\text{COOH}] / [\text{CH}_3\text{COO}^-]$  dans la solution tampon.
2. Quels volumes  $V_a$  de solution d'acide acétique à  $C_a = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $V_b$  de solution d'acétate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ) à  $C_b = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  doit on mélanger pour obtenir  $V = 100,0 \text{ mL}$  de cette solution tampon à  $\text{pH} = 4,7$  ?
3. Pour préparer cette solution de solution tampon  $\text{pH} = 4,7$ , on peut également dissoudre une masse  $m$  de soude  $\text{NaOH}$  (masse molaire  $M(\text{NaOH}) = 40,0 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dans  $V_0 = 100,0 \text{ mL}$  d'une solution d'acide acétique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  à  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer la valeur de la masse  $m$  que l'on doit peser. On néglige la variation de volume suite à la dissolution.
4. Pour préparer cette solution de solution tampon  $\text{pH} = 4,7$ , on peut également dissoudre une masse  $m'$  de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  anhydre (masse molaire  $M = 82,0 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dans  $V_0 = 100,0 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique à  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer la valeur de la masse  $m'$  que l'on doit peser. On néglige la variation de volume suite à la dissolution.

---

**Exercice 24. Solution de pH connu**  **2**  **1**

Le pH d'une solution de méthanoate de sodium  $\text{HCOONa}$  de concentration  $c_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  est égal à 8,4.

Déterminer les concentrations des espèces chimiques présentes à l'équilibre, et en déduire le  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$

Rép. :  $[\text{HCOOH}] = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\text{p}K_a = 3,8$ .

### Exercice 25. Etude d'un mélange d'un acide faible et d'une base faible dans des proportions quelconques 2 ou 3 | 2

On mélange dans un litre d'eau  $10^{-2}$  mol d'acide éthanoïque et 0,1 mol d'ammoniac. Déterminer le pH de la solution à l'équilibre.

**Données :**  $pK_{A1}(\text{NH}_4^+, \text{NH}_3) = 9,2$  ;  $pK_{A2}(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$  ;

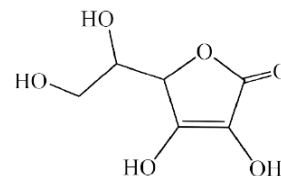
### Exercice 26. pH d'une solution d'ions fer (III) 2 | 1

En solution aqueuse les ions fer (III) sont présents sous la forme d'un complexe  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  qui se comporte comme un diacide de  $pK_A$  successifs 2,2 et 3,4.

- 1) Ecrire les couples acido-basiques associés au complexe  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .
- 2) Ecrire l'équation de la réaction entre le complexe  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  et l'eau et calculer sa constante d'équilibre.
- 3) On dispose d'une solution de chlorure de fer (III) de concentration  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
  - b) En ne considérant que la première acidité de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , déterminer la composition de la solution à l'équilibre.
  - c) Calculer le pH de la solution.
  - d) Quelles espèces prédominent dans la solution ? Etait-il justifié de ne pas prendre en compte la 2<sup>ème</sup> acidité de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  ?

### Exercice 27. Vitamine C | 2 | 1

L'acide ascorbique, plus connu sous le nom de vitamine C, est un composé de formule ci-contre. Bien qu'elle soit présente dans de nombreux fruits et légumes, il est possible en cas de carence, d'en prendre en complément, sous forme de comprimé par exemple. La vitamine C est commercialisée sous différentes formes. On se propose ici d'en étudier les conséquences sur le pH.



**Données :**

- L'acide ascorbique est un diacide, qu'on notera  $\text{AscH}_2$  pour simplifier, de  $pK_A$  valant respectivement :  $pK_{A1} = 4,2$  et  $pK_{A2} = 11,7$ .
- Masse molaire de l'acide ascorbique :  $M(\text{AscH}_2) = 176 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Masse molaire de l'ascorbate de sodium :  $M(\text{NaAscH}) = 198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

1. Tracer le diagramme de prédominance des différentes formes de l'acide ascorbique.

On dissout dans 200 mL d'eau distillée un comprimé de vitamine C contenant 500 mg d'acide ascorbique  $\text{AscH}_2$ . Après homogénéisation, on obtient la solution (S). On néglige la variation de volume suite à cette dissolution.

2. Calculer la quantité de matière  $n_0$  d'acide  $\text{AscH}_2$  dissous.
3. Déterminer le pH de la solution (S) ainsi que les concentrations des espèces acidobasiques en solution.

Dans certains comprimés du commerce, la vitamine C est dite « tamponnée ». Chaque comprimé contient un mélange d'acide ascorbique  $\text{AscH}_2$  et d'ascorbate de sodium  $\text{NaAscH}$ , un comprimé de vitamine C tamponnée « 500 » contenant en réalité l'équivalent de 500 mg d'acide ascorbique (c'est-à-dire la même quantité de matière totale  $n_0$  d'acide ascorbique sous toutes ses formes que le comprimé de vitamine C non tamponné de la question 3.). On dissout un de ces comprimés dans 100 mL d'eau distillée. La variation de volume suite à cette dissolution est négligée. La solution obtenue a un pH égal à 4,4.

4. Déduire des valeurs de  $n_0$  et du pH les quantités de matière et les masses d'acide ascorbique  $\text{AsCH}_2$  et d'ascorbate de sodium  $\text{NaAsCH}$  dans un tel comprimé.

### Exercice 28. Solution commerciale d'acide chlorhydrique



L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse obtenue par dissolution de chlorure d'hydrogène  $\text{HCl}_{(g)}$  dans l'eau. L'acide chlorhydrique est une solution acide utilisée comme décapant et comme détartrant notamment pour les surfaces émaillées recouvertes de calcaire. Sur une bouteille d'acide commercial figure l'indication suivante : solution à  $P = 23\%$  en chlorure d'hydrogène minimum. Cette indication signifie que 100 g de solution commerciale ont été obtenus par dissolution d'au moins 23 g de chlorure d'hydrogène.  $P$  est donc un pourcentage massique en  $\text{HCl}_{(g)}$  dissous dans la solution commerciale.

On souhaite vérifier la teneur exacte en chlorure d'hydrogène dissous de cette solution commerciale.

La densité de la solution commerciale est  $d = 1,15$ .

Données :  $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g/mol}$  ;  $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g/mol}$ .

1. Déterminer la masse minimale de chlorure d'hydrogène dissous dans 1 L de solution commerciale.

Le chlorure d'hydrogène n'existe pas dans l'eau car, lors de sa dissolution, il se comporte comme un acide fort.

2. Écrire la réaction chimique mise en jeu entre le chlorure d'hydrogène et l'eau.

3. Indiquer l'espèce chimique acide présente dans l'acide chlorhydrique.

4. En déduire la concentration molaire minimale des espèces chimiques contenues dans cette solution commerciale d'acide chlorhydrique.

La solution commerciale est diluée 500 fois. La concentration molaire de la solution  $S_0$  ainsi préparée est appelée  $C_0$ . Cette solution  $S_0$  est ensuite dosée par colorimétrie. Pour cela, un volume  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  de cette solution est prélevé et dosé par une solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}_{(aq)}^+ + \text{HO}_{(aq)}^-$ ) étalon fraîchement préparée de concentration molaire  $C_b = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le changement de couleur de l'indicateur coloré est obtenu pour un volume versé  $V_{b,éq} = 16,2 \text{ mL}$ . (Deux dosages cohérents ont été effectués).

5. Écrire l'équation de la réaction de dosage et calculer sa constante d'équilibre à 298 K. Justifier le fait que cette réaction puisse être utilisée comme réaction de dosage.

6. Donner la valeur du pH à l'équivalence du dosage.

7. Parmi les trois indicateurs colorés acido-basiques fournis ci-dessous avec leur zone de virage, indiquer celui qui serait le mieux adapté pour ce dosage :

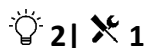
	Couleur acide	$\text{p}K_{A,i}$	Couleur basique	Zone de virage
<b>Hélianthine</b>	<b>rouge</b>	<b>3,7</b>	<b>jaune</b>	<b>3,1 – 4,4</b>
<b>Bleu de bromothymol</b>	<b>jaune</b>	<b>7,1</b>	<b>bleu</b>	<b>6,0 – 7,6</b>
<b>Phénolphtaléïne</b>	<b>incolore</b>	<b>9,0</b>	<b>rose</b>	<b>8,2 - 10</b>

Déterminer la concentration molaire  $C_0$  en ions hydronium  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la solution  $S_0$ .

8. En déduire la concentration molaire  $C_{com}$  de la solution commerciale en tenant compte du facteur de dilution.

9. À l'aide des résultats de la partie précédente, l'information sur l'étiquette était-elle correcte ?

### Exercice 29. Dosage d'un diacide par une base forte

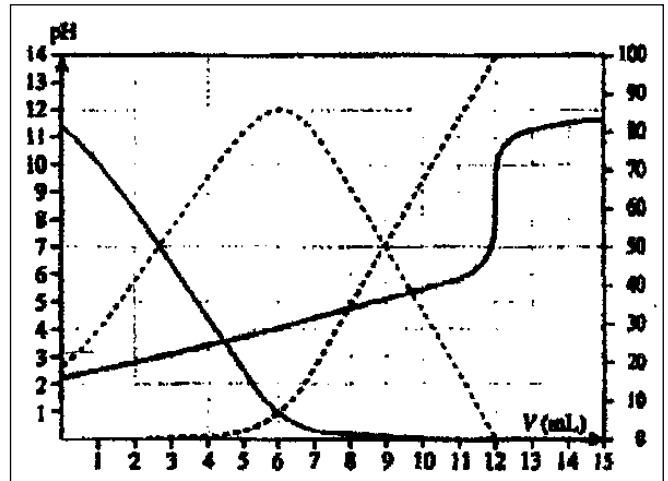


L'acide orthophtalique  $C_8H_6O_4$  est un diacide noté  $H_2A$  par la suite. On dose, par de la soude à  $c = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$ , un volume  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution de ce diacide.

La simulation de ce dosage donne les graphes ci-contre.

1. Que représente chacune des courbes ? Écrire les réactions de dosage.
2. Déterminer les volumes aux équivalences ; en déduire la concentration initiale de la solution dosée.
3. Déterminer les  $pK_{Ai}$  de l'acide orthophtalique.

Rép. : 2)  $c_0 = 0,03 \text{ mol/L}$  3)  $pK_{A1} = 3$  et  $pK_{A2} = 5$



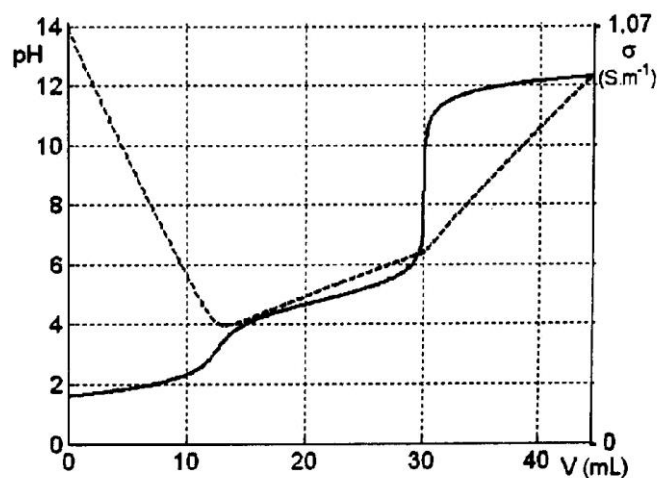
### Exercice 30. Dosage d'un mélange d'acides



On dose 10 mL d'une solution HCl (concentration  $C_1$ ) et  $CH_3COOH$  (concentration  $C_2$ ,  $pK_A$ ) par la soude à  $C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 1) Le dosage est suivi par pH-métrie et conductimétrie : en conductimétrie, la rupture de pente est l'équivalent d'un saut de pH en pH-métrie. Commenter l'allure des graphes obtenus ci-contre.
- 2) Déterminer les concentrations  $C_1$  et  $C_2$ .
- 3) Quel est l'intérêt de suivre ce dosage simultanément par pH-métrie et conductimétrie ?

Rép. :  $C_1 = 0,25 \text{ mol/L}$  et  $C_2 = 0,35 \text{ mol/L}$



### Exercice 31. 2 ou 3 | 2

On effectue le dosage de  $V_a = 20,0 \text{ mL}$  de solution aqueuse d'acide chlorhydrique à l'aide d'une solution aqueuse d'ammoniaque de concentration molaire  $c_1 = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

La courbe obtenue est représentée ci-dessous.

- a) Écrire l'équation-bilan du dosage.
- b) Déterminer la concentration molaire  $c_a$  de la solution d'HCl.
- c) Déterminer graphiquement la valeur du  $pK_A$  du couple  $NH_4^+/NH_3$  (une justification sommaire est demandée).
- d) Comment repérez-vous l'équivalence ?
- e) Déterminer par le calcul la valeur du pH au point équivalent et au point A indiqué sur la courbe.

Rép. b)  $c_a = 0,05 \text{ mol/L}$  c)  $pH = 9,2$  e)  $pH = 5,4$  et  $pH = 1$ ,

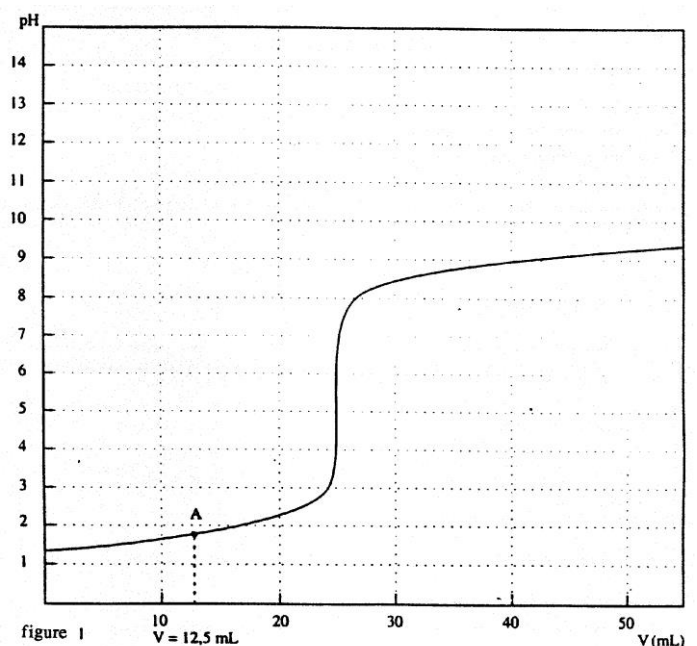


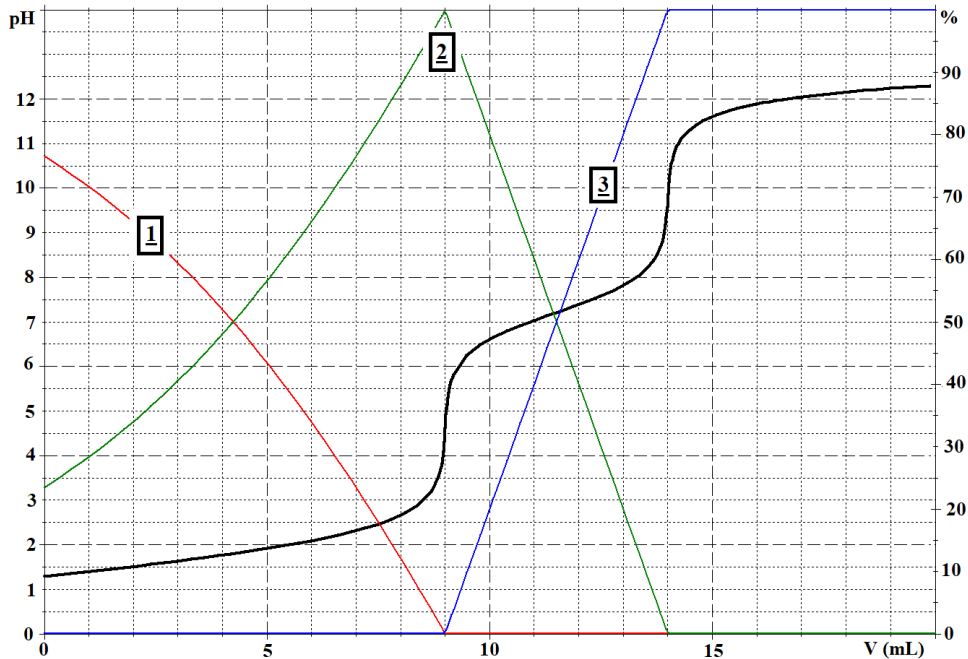
figure 1  $V = 12,5 \text{ mL}$

### Exercice 32. Titrage pH-métrique d'un mélange par une base forte (S. Marze)



L'acide sulfureux est un diacide faible de formule  $H_2SO_3$  et de  $pK_A$  notés  $pK_{A1}$  et  $pK_{A2}$ .

On dispose d'une solution (S) contenant un mélange d'acide chlorhydrique à la concentration  $c_1$  et d'acide sulfureux à la concentration  $c_2$ . On réalise le dosage pH-métrique de  $V_0 = 10,0$  mL de (S) par de la soude à  $c = 0,10$  mol.L<sup>-1</sup>. La courbe  $pH = f(V)$  (où  $V$  est le volume de soude versé) est fournie ci-dessous (les trois courbes de distribution des espèces acido-basiques faibles en solution sont également représentées) :



- 1) Identifier les courbes de distribution et en déduire les valeurs de  $pK_{A1}$  et  $pK_{A2}$ .
- 2) Interpréter l'allure de la courbe de dosage : expliquer, en justifiant précisément, le nombre de sauts de pH observés, et indiquer les réactions qui ont lieu sur les différentes plages de volumes (sans oublier d'indiquer la valeur de leurs constantes).
- 3) Déterminer les valeurs de  $c_1$  et de  $c_2$ .

### Exercice 33. Dosage de polyacides 2 ou 3 1

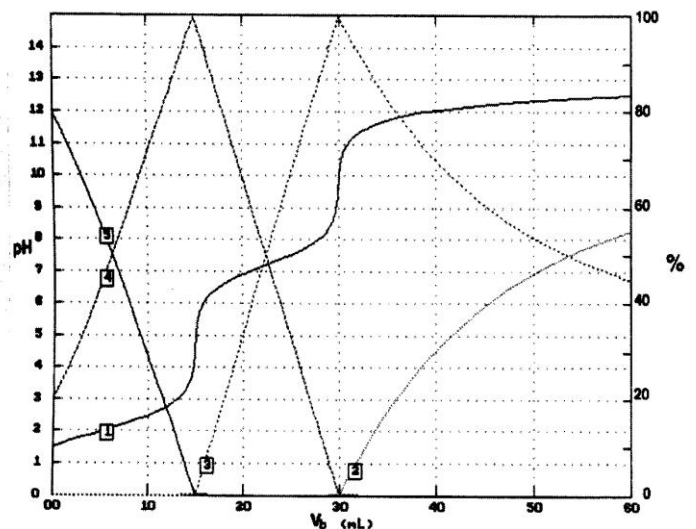
Données : acide phosphorique  $H_3PO_4$  :  $pK_{A1} = 2,1$  ;  $pK_{A2} = 7,2$  ;  $pK_{A3} = 12,4$  ; acide sulfurique  $H_2SO_4$  : diacide fort.

On dose 10 mL d'une solution de  $H_2SO_4$  à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> par NaOH à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. On suit le dosage par pH-métrie et  $V_b$  désigne le volume de soude versé.

- 1) Indiquer l'allure de la courbe de dosage  $pH = f(V_b)$  et calculer  $V_b$  à l'équivalence.

On dose 10 mL d'une solution de  $H_3PO_4$  à 0,150 mol.L<sup>-1</sup> par NaOH à 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.  $V_b$  désigne le volume de soude versé. On obtient (cf. ci-contre) la courbe  $pH = f(V_b)$  (courbe 1) et les courbes de distribution (pourcentage)

Dosage de 10,0 mL d'une solution d'acide phosphorique à 0,150 mol.L<sup>-1</sup> par de la soude NaOH à 0,100 mol.L<sup>-1</sup>.  $V_b$  désigne le volume de soude versé. On donne la courbe  $pH = f(V_b)$  (courbe 1) et les courbes de distribution (courbes 2, 3, 4, et 5) des espèces acidobasiques faibles  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$  fonctions de  $V_b$ .



des espèces acidobasiques faibles  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ .

- 2) Attribuer chaque courbe de distribution (courbes 2, 3, 4 et 5) à une espèce acido-basique. Retrouver les valeurs des  $\text{p}K_{A,i}$  de l'acide phosphorique.
- 3) Ecrire les réactions de dosage dans les différentes plages de volume.
- 4) Relever le volume à la première équivalence et vérifier que sa valeur est cohérente avec les concentrations données.
- 5) Pourquoi n'observe-t-on que deux sauts de pH alors qu'on dose un triacide ?

On dose 10 mL d'un mélange d'acide sulfurique (de concentration  $c_1$ ) et d'acide phosphorique (de concentration  $c_2$ ) par de la soude NaOH à  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On suit le dosage par pH-métrie et  $V_b$  désigne le volume de soude versé. On repère deux équivalences pour des volumes  $V_{\text{é}q1} = 35 \text{ mL}$  et  $V_{\text{é}q2} = 50 \text{ mL}$ . La première équivalence correspond au virage de l'hélianthine et la seconde au virage de la phénolphtaléine.

- 6) Déterminer les concentrations  $c_1$  et  $c_2$ .

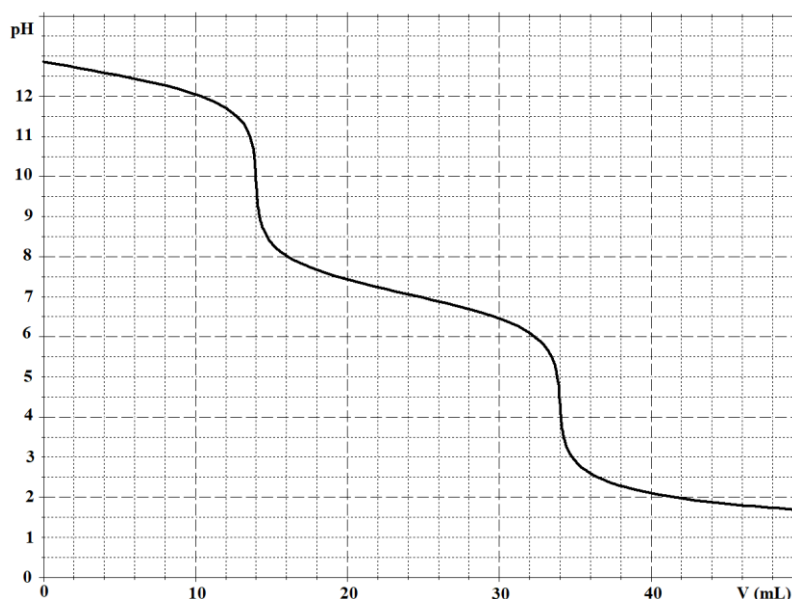
	Couleur acide	$\text{p}K_{A,i}$	Couleur basique	Zone de virage
<b>Hélianthine</b>	<b>rouge</b>	<b>3,7</b>	<b>jaune</b>	<b>3,1 – 4,4</b>
<b>Vert de bromocrésol</b>	<b>jaune</b>	<b>4,8</b>	<b>bleu</b>	<b>3,8 – 5,4</b>
<b>Rouge de méthyle</b>	<b>rouge</b>	<b>5,2</b>	<b>jaune</b>	<b>4,4 – 6,2</b>
<b>Bleu de bromothymol</b>	<b>jaune</b>	<b>7,1</b>	<b>bleu</b>	<b>6,0 – 7,6</b>
<b>Phénolphtaléine</b>	<b>incolore</b>	<b>9,0</b>	<b>rose</b>	<b>8,2 - 10</b>
<b>Thymolphtaléine</b>	<b>incolore</b>	<b>10,1</b>	<b>bleu</b>	

### Exercice 34. Titration pH-métrique d'un mélange par un acide fort | 2 | 1

L'acide sulfureux est un diacide de formule  $\text{H}_2\text{SO}_3$  :  $\text{H}_2\text{SO}_3 / \text{HSO}_3^-$  :  $\text{p}K_{A1} = 1,8$  ;  $\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$  :  $\text{p}K_{A2} = 7,2$

L'acide sulfhydrique est un diacide de formule  $\text{H}_2\text{S}$  :  $\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-$  :  $\text{p}K_{A1} = 7,0$  ;  $\text{HS}^- / \text{S}^{2-}$  :  $\text{p}K_{A2} = 12,9$ .

On dispose d'une solution (S) contenant un mélange d'ion sulfite  $\text{SO}_3^{2-}$  à la concentration  $C_1$  et d'ion sulfure  $\text{S}^{2-}$  à la concentration  $C_2$ . On réalise le dosage pH-métrique de  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  de (S) par de l'acide chlorhydrique de concentration  $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . La courbe  $\text{pH} = f(V)$  (où  $V$  est le volume d'acide versé) présente deux sauts de pH pour des volumes d'acide versés respectivement égaux à  $V_{\text{é}q1} = 14,0 \text{ mL}$  et  $V_{\text{é}q2} = 34,0 \text{ mL}$ .



1. Interpréter l'allure de la courbe de dosage : expliquer, en justifiant précisément, le nombre de sauts de pH observés, et indiquer les réactions qui ont lieu sur les différentes plages de volumes (sans oublier d'indiquer la valeur de leurs constantes).

2. Déterminer les valeurs de  $C_1$  et de  $C_2$ .

3. Si on avait effectué un dosage colorimétrique, quels indicateurs colorés aurait-on pu utiliser (voir annexe) ? Quels changements de couleur aurait-on observé ?

## ■ ANNEXE – INDICATEURS COLORES

	Couleur acide	$pK_{A,i}$	Couleur basique	Zone de virage
Méthyl violet	jaune		bleu	<b>0 – 1,6</b>
Cristal violet	jaune		bleu	<b>0 – 1,8</b>
Bleu de thymol	rouge	1,7	jaune	<b>1,2 – 2,8</b>
Erythrosine	orange		rouge	<b>2,2 – 3,6</b>
Jaune de méthyle	rouge		jaune	<b>2,9 – 4,0</b>
<b>Hélianthine</b>	<b>rouge</b>	<b>3,7</b>	<b>jaune</b>	<b>3,1 – 4,4</b>
Vert de bromocrésol	jaune	4,8	bleu	<b>3,8 – 5,4</b>
Rouge de méthyle	rouge	5,2	jaune	<b>4,4 – 6,2</b>
<b>Bleu de bromothymol</b>	<b>jaune</b>	<b>7,1</b>	<b>bleu</b>	<b>6,0 – 7,6</b>
Rouge de crésol	Jaune orange		violet	<b>7,4 – 9,0</b>
<b>Phénolphtaléine</b>	<b>incolore</b>	<b>9,0</b>	<b>rose</b>	<b>8,2 - 10</b>
Bleu de thymol	rouge		bleu	<b>8,0 – 9,6</b>
Thymolphtaléine	incolore	10,1	bleu	
Jaune alizarine	jaune	11,2	rouge	<b>10,1 – 12,0</b>

## ■ EXERCICES COMPLEMENTAIRES (JULIEN)

### Exercice 35. dissociation d'un acide faible dans l'eau

L'acide formique de formule  $HCO_2H$  est un monoacide faible de  $pK_a = 3,8$ .

- Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du  $pH$  de la solution. Tracer l'allure du diagramme de distribution.
- On part d'une solution aqueuse d'acide formique dont la concentration initiale est égale à  $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Écrire la réaction de l'acide formique dans l'eau et déterminer sa constante de réaction. Calculer le taux de dissociation  $\alpha$  à l'équilibre défini par  $[HCO_2H]_{\text{eq}} = c_0(1 - \alpha)$ . On sera éventuellement amené à faire des hypothèses simplificatrices.
- Prévoir ainsi la valeur  $pH$  de cette solution.

**Élément de réponses :** 1. Cf. cours, la forme acide  $HCO_2H$  prédomine à gauche de  $pH = pK_a$  et la forme basique  $HCO_2^-$  à droite 2.  $\alpha = 0,039$  solution positive de  $\frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha} = K_a$  3.  $pH = pK_a + \log\left(\frac{[HCO_2^-]}{[HCO_2H]}\right) = 3,8 + \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) = 2,4$ .

### Exercice 36. Mesure d'un $pK_a$

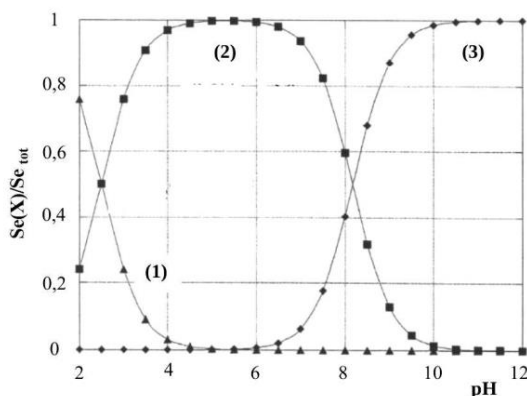
On prépare une solution d'acide gluconique à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et l'on constate que le  $pH$  mesuré est de 2,4. Quel est le  $pK_a$  de l'acide gluconique déduit de ces observations ? On pourra noter  $HGlu^+$  l'acide gluconique et  $Glu^-$  l'ion gluconate.



**Élément de réponses :**  $pK_a = \log\left(\frac{[Glu]}{[HGlu^+]}\right) - pH$  avec  $[Glu] + [HGlu^+] = c_0$  et  $[Glu] \approx [H_3O^+] = 10^{-pH}$ . On en déduit  $pK_a = 3,9$ .

### Exercice 37. propriétés acido-basiques des ions sélénite

Les ions sélénite  $SeO_3^{2-}$  présentent des propriétés acido-basiques en solution aqueuse. Le graphe ci-dessous donne les courbes de distribution de ces ions sélénite  $SeO_3^{2-}$  et de ses dérivées en fonction du pH de la solution :



1. Quel est le comportement acido-basique des ions sélénite  $SeO_3^{2-}$  en solution aqueuse ? Écrire les équations des réactions traduisant ce comportement.
2. Identifier chacune de ces courbes de distribution, numérotées sur le graphe ci-dessus de (1) à (3), à une espèce dérivant des ions sélénites. Justifier simplement votre réponse.
3. Déterminer, à partir des trois courbes de distribution, les valeurs numériques des constantes d'acidité associées aux couples acido-basiques  $H_iSeO_3^{i-2}/H_iSeO_3^{i-3}$ , avec  $i = 1$  ou  $2$ .
4. On considère une solution aqueuse de sélénite de sodium,  $Na_2SeO_3$ , de concentration  $c_0 = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Une analyse rapide avec du papier  $pH$  montre que le  $pH$  de la solution est au voisinage de 10. Que peut-on en déduire au vu du diagramme de distribution ? En déduire par le calcul le plus simple possible, la concentration de toutes les espèces en solution et donner la valeur du  $pH$  de la solution avec un chiffre après la virgule. On justifiera les approximations faites.

**Élément de réponses :** 1. il s'agit d'une dibase, capable de fixer deux protons,  $SeO_3^{2-} + H_2O = HSeO_3^- + HO^-$  et  $HSeO_3^- + H_2O = H_2SeO_3 + HO^-$  2. On s'appuie sur le diagramme de prédominance (1) :  $H_2SeO_3$ , (2) :  $HSeO_3^-$  et (3) :  $SeO_3^{2-}$  3. On détermine les  $pH$  correspondant aux équipartitions des deux formes d'un couple, on en déduit  $pK_{a1}(H_2SeO_3/HSeO_3^-) = 2,4$  et  $pK_{a2}(HSeO_3^-/SeO_3^{2-}) = 8,2$  4. On se trouve au voisinage de  $pK_{a2}$ , on peut négliger  $H_2SeO_3$ . Le système à résoudre est alors que  $[HSeO_3^-] + [SeO_3^{2-}] = c_0$ ,  $[HSeO_3^-] \approx [HO^-]$  et  $K^\circ = \frac{K_e}{K_{a2}} = 10^{-5,8} = \frac{[HSeO_3^-][HO^-]}{[SeO_3^{2-}]} \approx \frac{[HSeO_3^-]^2}{[SeO_3^{2-}]} = \frac{[HSeO_3^-]^2}{c_0 - [HSeO_3^-]} \Rightarrow [HSeO_3^-] \approx 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $[SeO_3^{2-}] \approx c_0 - 1,3 \cdot 10^{-4} = 8,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $pH = 10,1$ .

### Exercice 38. l'acide tartrique

L'acide tartrique est un diacide fréquemment rencontré dans de nombreux aliments d'origine végétal. On le notera  $H_2T$  dans cet exercice.

Une solution alimentaire contient 7,5% en masse d'acide tartrique, présent sous ses différentes formes acido-basiques. Le  $pH$  est mesuré à 4,0.

1. Calculer la concentration molaire totale en acide tartrique de la solution.
2. Calculer la concentration molaire des différentes formes acido-basiques de l'acide tartrique dans la solution.

Données :  $pK_{a1}(H_2T/HT^-) = 3,0$ ,  $pK_{a2}(HT^-/T^{2-}) = 4,4$ . La masse volumique de solution est celle de l'eau et  $M_{acide\ tartrique} = 150,1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Élément de réponses :** 1.  $c = \frac{m}{V} = \frac{7,5 \cdot 1000}{1} = 75\text{ g}\cdot\text{L}^{-1} \Rightarrow [H_2T] + [HT^-] + [T^{2-}] = \frac{m}{M} = c_0 = 0,50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  2. A  $pH = 4$ , on peut négliger  $[H_2T]$  devant  $[HT^-]$ . Alors  $[HT^-] + [T^{2-}] = c_0$  et  $pH = pK_{a2} + \log\left(\frac{[T^{2-}]}{[HT^-]}\right)$ ; La résolution de ce système donne  $[T^{2-}] = 1,4 \cdot 10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $[HT^-] = 3,6 \cdot 10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On en déduit  $[H_2T]$  et exploitant  $pH = pK_{a1} + \log\left(\frac{[HT^-]}{[H_2T]}\right)$ , on trouve  $[H_2T] = 3,6 \cdot 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### Exercice 39. dissolution du dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone peut se dissoudre dans l'eau suivant la réaction :

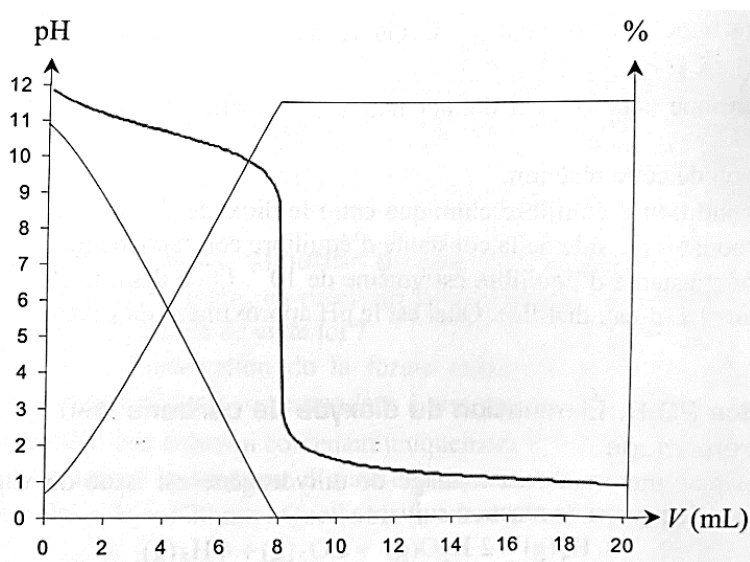


$H_2CO_{3(aq)}$  est un diacide ( $pK_{a1}(H_2CO_{3(aq)}/HCO_3^-(aq)) = 6,4$  et  $pK_{a2}(HCO_3^-(aq)/CO_3^{2-}) = 10,3$ ). On dissout  $0,010\text{ mol}$  de  $CO_2$  dans de l'eau, quel est le  $pH$  de cette eau ?

**Élément de réponses :** En supposant la seule première acidité, on trouve dans l'hypothèse d'une faible dissociation de l'acide faible que  $\frac{\alpha^2 c_0}{1-\alpha} = K_{a1}$ , ce qui donne  $\alpha = 3,97 \cdot 10^{-3}$  et  $pH = 4,4$ .

### Exercice 40. Titrage pH-métrique

On cherche à déterminer la formule d'une amine  $C_nH_{2n+1}NH_2$ . Pour cela, on dissout une masse  $m = 0,146\text{ g}$  dans  $V_0 = 100\text{ mL}$  d'eau, et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique  $\{H_3O^+, Cl^-\}$  de concentration  $c_A = 2,5 \cdot 10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On donne ci-dessous la courbe de titrage  $pH = f(V)$ , sur laquelle on a superposé des courbes de distributions des espèces  $C_nH_{2n+1}NH_2$  et  $C_nH_{2n+1}NH_3^+$  en solution en fonction du volume  $V$  de solution d'acide chlorhydrique versé.



1. Attribuer les courbes de distributions aux deux espèces  $C_nH_{2n+1}NH_2$  et  $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ . Déterminer le  $pK_a$  du couple.
2. Écrire l'équation de la réaction de titrage et calculer sa constante d'équilibre.
3. Proposer un indicateur coloré adapté à la détection de l'équivalence.
4. Donner la formule de l'amine.

Données :  $M(H) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M(C) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $M(N) = 14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Zone de virage : 3,2-4,4 pour l'hélianthine, 6,0-7,6 pour le bleu de bromothymol (BBT), 8,2-10 pour la phénolphthaléine.

**Élément de réponses :** **1.** la courbe décroissante de distribution est celle de la forme basique  $C_nH_{2n+1}NH_2$  et l'autre celle de la forme acide  $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ . À l'égalité des deux concentrations, on retrouve le  $pK_a = 10,6$  **2.**  $C_nH_{2n+1}NH_2 + H_3O^+ = C_nH_{2n+1}NH_3^+ + H_2O$  de constante  $K^o = \frac{1}{K_a} = 10^{10,6} = 4,0 \cdot 10^{10}$  **3.** Le saut de  $pH$  se fait entre 9 et 3, le BBT semble adapté **4.** Le volume équivalent est mesuré à  $V_{\text{éq}} = 8,1 \text{ mL}$ , donc  $[C_nH_{2n+1}NH_2] = c_A \cdot \frac{V_{\text{éq}}}{V_0} = \frac{m/M}{c_A V_{\text{éq}}}$ , on en tire que  $M = \frac{m}{c_A V_{\text{éq}}} = 72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , or  $M(C_nH_{2n+1}NH_2) = 14n + 17 = 72$ , on en déduit que  $n = 4$ .