REACTIONS ACIDOBASIQUES

Exercice 1 : Dissociation d'un acide faible

L'acide formique de formule HCO2H (noté AH) est un mono-acide faible de pKa 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 formique dans une solution d'acide formique dont la concentration initiale est égale à $C_0 = 10^{-1}$ mol.L^{-1}.
3) Quelle est la valeur de pH lue sur un pH-mètre trempé dans la solution précédente ?

Exercice 2 : Mélange d'acides et de bases, réaction prépondérante

Dans un litre d'eau on introduit 0,15 mol de chlorure d'hydrogène HCl, 0,1 mol d'hydrogénosulfure de sodium NaHS et 0,15 mol d'acétate de sodium CH_3COONa, noté AcONa.

Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.

On donne :
- $pKa_1 = pKa(H_2S/HS^-) = 7,0$
- $pKa_2 = pKa(HS^-/S^{2-}) = 13,0$
- $pKa_3 = pKa(AcOH/AcO^-) = 4,8$

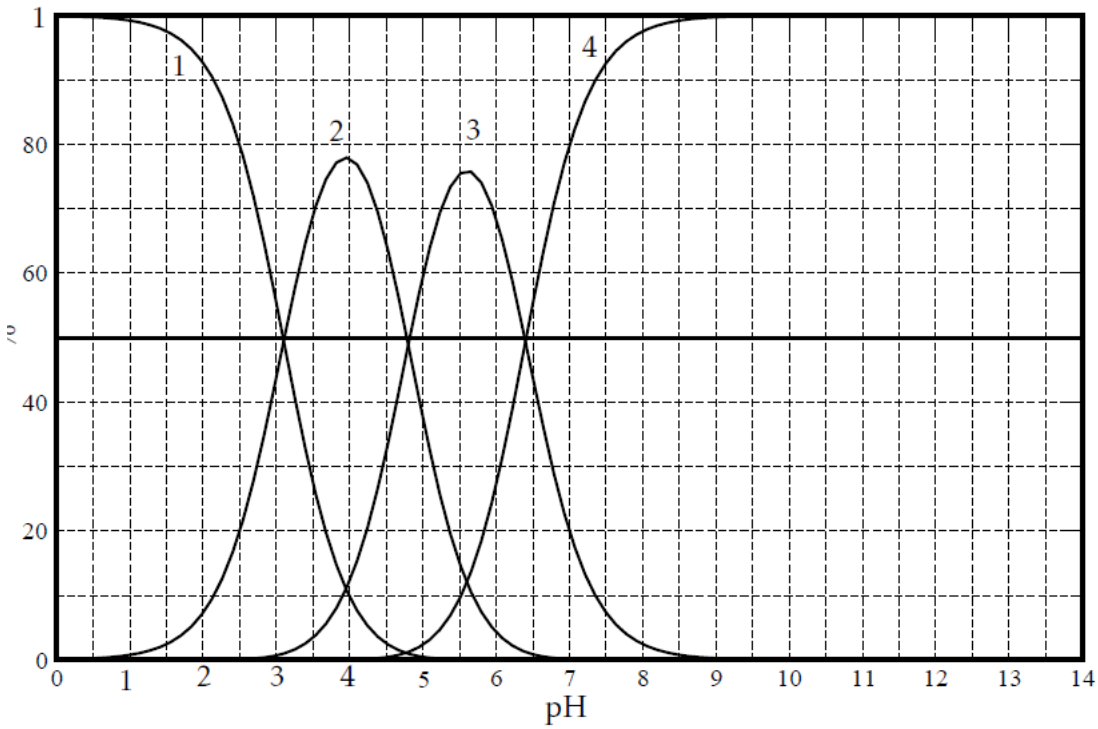
Exercice 3 : Diagramme de distribution de l'acide citrique

On donne sur la figure ci-dessous le diagramme de distribution représentant les proportions des différentes formes acido-basiques de l'acide citrique $C_6H_8O_7$ (noté H_3A par la suite) en fonction du pH.

1) Quels sont les différents couples acido-basiques associés à l'acide citrique?
2) Identifier chacune des courbes.
3) En déduire les constantes pKai relatives aux trois couples.
4) Déterminer également ce que doit être le pH à l'intersection des courbes 1 et 3.

5) On prépare un volume V = 250,0 mL de solution en dissolvant 1,05 g d'acide citrique monohydraté $C_6H_8O_7,H_2O$.

a) Calculer la concentration c de la solution.
b) Déterminer, à partir de c et du diagramme de distribution la composition du mélange à pH = 4,5.



<u>Exercice 4</u> : Composition en principe actif d'un comprimé de vitamine C

La vitamine C ou acide ascorbique est un diacide noté $AscH_2$.

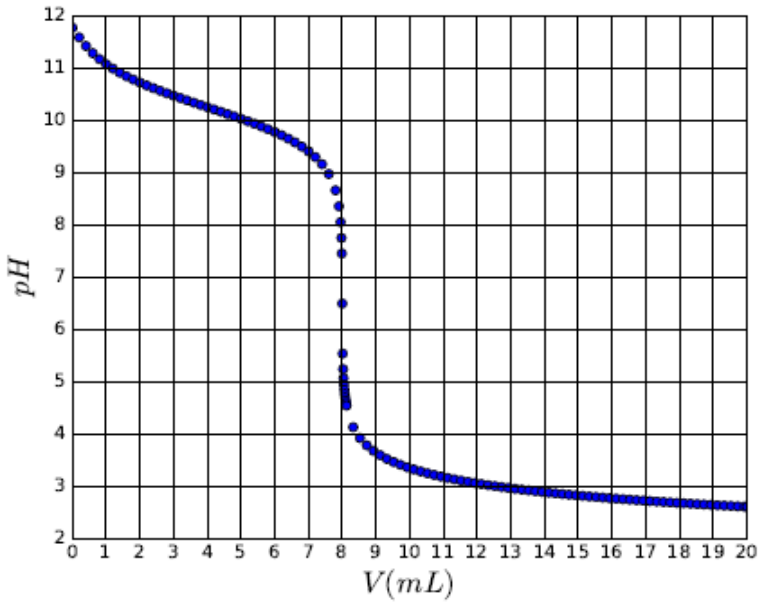
1) Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques issues de l'acide ascorbique en fonction du pH de la solution.
2) On dissout dans l'eau un comprimé contenant 500 mg d'acide ascorbique dans une fiole jaugée de volume V = 200,0 mL. Déterminer l'état d'équilibre de la solution obtenue.
3) La vitamine C existe aussi en comprimé tamponnée, réalisé en mélangeant de l'acide ascorbique $AscH_2$ et de l'ascorbate de sodium AscHNa. Un comprimé de vitamine C tamponnée de masse m en principe actif (cad en $AscH_2$ et en AscHNa) est dissout dans un volume V = 100,0 mL d'eau distillée. La solution obtenue a un pH de 4,4. Déterminer la masse d'acide ascorbique et la masse d'ascorbate de sodium contenues dans ce cachet. On prendra m = 500 mg pour les applications numériques.

On donne :

- $pKa_1 = pKa(AscH_2/AscH^-) = 4,2$
- $pKa_2 = pKa(AscH^-/Asc^{2-}) = 11,6$
- $M(AscH_2) = 176\ g.mol^{-1}$
- $M(AscHNa) = 198\ g.mol^{-1}$

Exercice 5 : Dosage d'une amine

On cherche à déterminer la formule brute d'une amine $C_nH_{2n+1}NH_2$.
Pour cela, on dissout une masse m = 0, 146 g dans 100 mL d'eau, et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique (H^+,Cl^-) de concentration molaire $c_A = 2, 5.10^{-1}$ mol.L^{-1}.
La courbe de titrage est représentée ci-dessous où V est le volume de solution titrante versée.



Masses molaires : $M_H = 1, 0$ g.mol^{-1}1, $M_C = 12, 0$ g.mol^{-1}, $M_N = 14$ g.mol^{-1}.

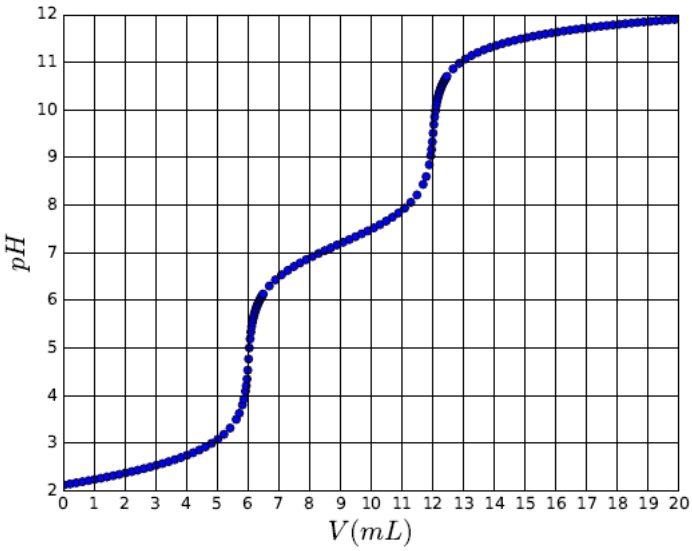
1) Proposer l'équation de la réaction de titrage. Que doit vérifier cette réaction ?
2) Déterminer la quantité de matière de l'amine et en déduire sa formule brute.
3) Evaluer, sous certaines hypothèses, le pKa de l'amine.
4) Montrer alors que la réaction de titrage était bien quantitative.
5) Dans le cas où l'on ne dispose pas de sonde pH-métrique, on peut repérer l'équivalence par le changement de couleur d'un indicateur coloré. Parmi les indicateurs suivants, lequel vous paraît le plus adapté ?

Indicateur coloré	pH zone de virage	Forme acide	Forme basique
hélianthine	3.1- 4.4	rouge	jaune
bleu de bromothymol	6.0- 7.6	jaune	bleu
phénolphthaléine	8.0- 9.8	incolore	rose

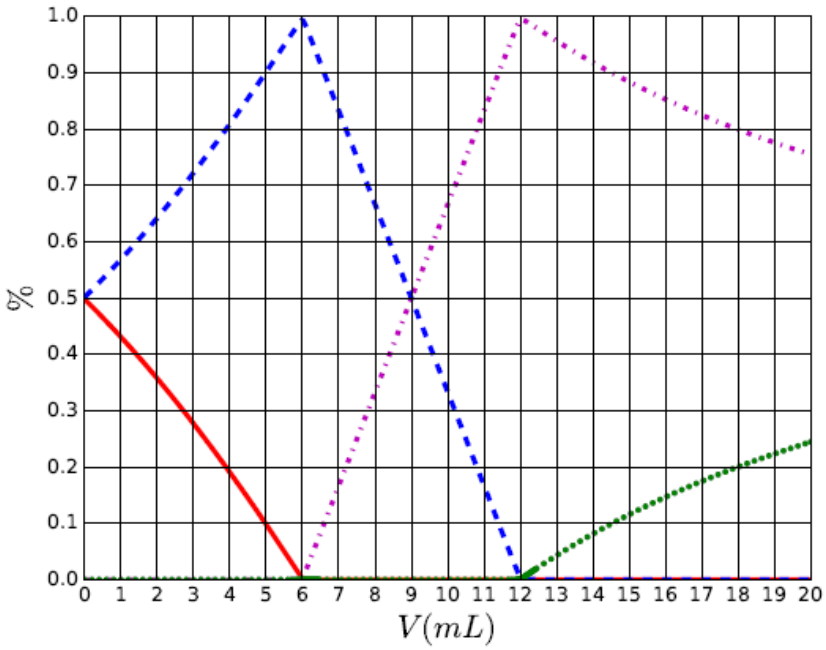
Exercice 6 : Titrage d'un polyacide

L'acide orthophosphorique H_3PO_4 est un triacide dont les pKa successifs ont pour valeurs : pKa1 = 2,1 ; pKa2 = 7, 2, pKa3 = 12, 7.
Pour titrer un volume V_0 = 20, 0 mL d'une solution d'acide phosphorique on utilise de la soude (Na^+,HO^-) de concentration c_1 = 0, 05 mol.L^{-1}.

1) Etablir le diagramme de prédominance de H_3PO_4 en fonction du pH.
2) Interpréter et commenter la courbe ci-dessous. On écrira les équations des réactions de titrage.



3) Définir l'équivalence d'un titrage.
4) Déterminer la concentration en acide orthophosphorique de la solution.
5) Un logiciel de simulation permet de tracer l'évolution des espèces H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et PO_43- au cours du titrage. Identifier les courbes et commenter.



Exercice 7 : Dosage de l'acide nitreux, suivi conductimétrique

L'acide nitreux HNO_2 et l'ion nitrite NO_2^- forment un couple acido-basique de pKa = 3, 3.

1) Écrire l'équation-bilan de la réaction d'équilibre acido-basique de l'acide nitreux sur l'eau.
2) Exprimer sa constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces mises en jeu.
3) Donner le diagramme de prédominance des espèces HNO_2 et NO_2^- en fonction du pH.

Les dosages conductimétriques utilisent la brusque variation de la conductivité d'une solution au cours d'un dosage pour repérer l'équivalence.
La conductimétrie est une méthode de dosage très adaptée lorsque l'un des réactifs est un acide fort ou une base forte à cause de la grande conductivité des ions hydronium H_3O^+ ou des ions hydroxyde OH^-.

On rappelle l'expression de la conductance G d'une portion de solution de conductivité σ comprise entre deux électrodes de surface S et distantes de d : $G = \sigma S/d$.

La conductivité peut être calculée à partir des conductivités molaires ioniques $\lambda°_i$ des ions présents dans la solution à la concentration C_i : $\sigma = \Sigma C_i\lambda°_i$.

Données : Conductivités limites molaires ioniques λ_i^0 à 298 K :

Ion	H_3O^+	Na^+	HO^-	NO_2^-
λ^0 (en $S.cm^2.mol^{-1}$)	349,6	50,10	199,1	71,8

4) Lors du dosage (suivi par conductimétrie) d'un volume V_0 d'acide nitreux en concentration C_0 par de la soude concentrée de concentration $C \gg C_0$, on observe avant le point d'équivalence, une croissance quasi-linéaire de la conductivité en fonction du volume versé V, puis, après l'équivalence, une autre variation linéaire plus importante que la précédente. Interpréter ces faits en déterminant l'expression de la conductivité de la solution en fonction du volume de soude versé avant et après l'équivalence du dosage.

Quelques résultats

Exercice 1 : 2) $\alpha = 4.10^{-2}$; 3) pH = 2,4

Exercice 2 : A l'équilibre : $[H_2S] = 0,1$ mol.L^{-1}, $[AcO^-] = 0,1$ mol.L^{-1} et $[AcOH] = 0,05$ mol.L^{-1}

Exercice 3 : 5a) $c = 2\ 10^{-2}$ mol L^{-1}

Exercice 4 : 2) $[AscH_2] = 1,4.10^{-2}$ mol.L^{-1} ; $[AscH^-] = [H_3O^+] = 9,4.10^{-4}$ mol.L^{-1}
3) $m_{AscH2} = 180$ mg et $m_{AscHNa} = 320$ mg

Exercice 5 : 2) n = 4 ; 3) pKa = 10,3

Exercice 6 : 4) $C_0 = 1,5.10^{-2}$ mol.L^{-1}