

TD SA2 : Etude des réactions acido-basiques

Application directe du cours**Exercice 1: Tracé et utilisation des diagrammes de prédominance**

■□□□

Pour chacun des cas suivants, tracer le diagramme de prédominance adapté et préciser si les informations données sont possibles simultanément :

- 1) CH_3COOH à $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; CH_3COO^- à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 6$
- 2) CH_3COOH à $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; CH_3COO^- à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 4$
- 3) CN^- à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; HCN à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 8$
- 4) CN^- à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; HCN à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 8$
- 5) CH_3COOH à $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; CN^- à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 7$
- 6) CH_3COOH à $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; HCN à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 7$
- 7) CH_3COOH à $0,3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; HCN à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\text{pH} = 4$

Exercice 2: Cas d'un acide fort

■□□□

Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à $C = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 3: Cas d'un acide faible ou d'une base faible

■□□□

Calculer le pH d'une solution d'ions hypochlorites ClO^- obtenue en dissolvant 74,4 mg d'hypochlorite de sodium NaClO dans 100,0 mL d'eau. On donne $pK_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$ et $M_{\text{NaClO}} = 74,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 4: Mélange d'acides et de bases

■■□□

On prépare 1,00 litre de solution contenant $3,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ d'acide éthanoïque, $2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ d'hydroxyde de potassium, $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de cyanure de potassium et $2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ d'éthanoate de sodium. Déterminer le pH sachant que $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $pK_a(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,3$.

Exercice 5: Cas d'un polyacide ou d'une polybase

■■□□

- 1) On introduit $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide phosphorique H_3PO_4 dans 1,0 L d'eau. Calculer le pH de la solution aqueuse obtenue sachant que : $pK_{a1} = 2,1$; $pK_{a2} = 7,2$; $pK_{a3} = 12,1$.
- 2) On introduit de l'acide sulfurique ($pK_a = -3,0$; $1,9$) à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en solution. Déterminer le pH à l'équilibre.
- 3) On considère une solution de sulfure de sodium Na_2S ($pK_a = 7$; $12,9$) à $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer le pH et la composition à l'équilibre.

Exercice 6: Cas d'un ampholyte

■■□□

On prépare une solution contenant des ions hydrogénocarbonates HCO_3^- à la concentration initiale $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer le pH de la solution à l'équilibre sachant que $pK_{a1} = 6,4$ et $pK_{a2} = 10,3$.

Exercice 7: pH en vrac

Déterminer le pH des solutions suivantes :

- 1) Chlorure d'ammonium ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pK_a = 9,3$)
- 2) Méthanolate de sodium (base forte à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pK_a = 5,2$)
- 3) Cyanure de sodium ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pK_a = 9,3$)
- 4) Pyridine ($0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pK_a (Pyridium/Pyridine) = $5,2$)
- 5) Acide chlorhydrique ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
- 6) Diéthylamine ($(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ ($0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pK_a = 10,9$)
- 7) Sulfate de sodium ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pK_a = -3, 1,9$)
- 8) Acide dichloracétique ($0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pK_a = 1,3$)
- 9) Acide EDTA (noté H₄Y) ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pK_a = 2; 2,7; 6,2; 10,2$)
- 10) Hydrogénophosphate de sodium HPO_4^{2-} ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pK_a = 2,2; 7,2; 12,3$)

Pour réfléchir un peu plus**Exercice 8: Mélange d'acides et de base 2**

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

- 1) Quels sont les pK_a que vous connaissez ? Le pK_a manquant est de $15,9$.
- 2) Faire un bilan des espèces en solution à l'état initial.
- 3) A partir de ce bilan, donner les espèces réellement actives et leurs quantités.
- 4) Déterminer la composition du mélange à l'équilibre ainsi que son pH.

Exercice 9: Mélange d'acides et de base 3

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

- 1) Quels sont les pK_a que vous connaissez ? Le pK_a manquant est de $4,8$.
- 2) Faire un bilan des espèces en solution à l'état initial.
- 3) A partir de ce bilan, donner les espèces réellement actives et leurs quantités.
- 4) Déterminer la composition du mélange à l'équilibre ainsi que son pH.

Exercice 10: Mélange d'acides et de base 4

On ajoute 0,1 moles de soude à 1 L d'une solution contenant une concentration de $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide chlorhydrique et $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en d'acide acétique ($pK_a=4,8$).

- 1) Quel est le nom officiel de l'acide acétique ? Où peut-on le trouver quotidiennement ?
- 2) Déterminer les concentrations à l'équilibre des espèces en solution et déterminer le pH à l'équilibre.
- 3) Comment peut-on qualifier la solution obtenue ?

Exercice 11: Mélange d'acides et de base 5

Dans un litre de solution, on mélange : 0,1 mole de PhCOOH ($pK_a = 4,7$) ; 0,2 mole de CH_3COONa ($pK_a = 4,8$) ; 0,1 mole de PhOH ($pK_a = 9,9$) ; 0,5 mole de NaOH et 0,3 mole de HCl. Déterminer les concentrations des différentes espèces en solution et le pH.

Exercice 12: Étude de l'acide acétique

L'acide acétique pur est aussi connu sous le nom d'acide acétique glacial. Il est qualifié ainsi car des cristaux se forment aisément à une température de 17°C . C'est un des plus simples acides carboxyliques, sa formule semi-développée est CH_3COOH . Son acidité vient de sa capacité à perdre le proton de sa fonction carboxylique, le transformant ainsi en ion acétate CH_3COO^- . L'acide acétique pur est un liquide très faiblement conducteur, incolore, inflammable et hygroscopique. Il est naturellement présent dans le vinaigre, il lui donne son goût acide et son odeur piquante (détectable à partir de 1 ppm). C'est un antiseptique et un désinfectant. L'acide acétique est corrosif et ses vapeurs sont irritantes pour le nez et les yeux. On donne :

- pK_a de l'acide acétique : 4,8
- Densité de l'acide acétique : $d = 1,05$
- Masse molaire de l'acide acétique : $M = 60,05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Création d'une solution aqueuse d'acide acétique

On constitue une solution aqueuse (S1) de la manière suivante : dans une fiole jaugée de $V = 500 \text{ mL}$ est introduit un volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ d'acide acétique glacial (pur). On complète au trait de jauge avec de l'eau distillée, en agitant régulièrement. On obtient une solution limpide.

- 1) Déterminer la concentration apportée en acide acétique dans la solution (S1).
- 2) Écrire l'équation de la réaction de dissolution de l'acide acétique.
- 3) Cette réaction est rigoureusement totale, à quoi le voit-on ?
- 4) La solution ainsi préparée possède une très légère odeur de vinaigre. Expliquer pourquoi. Montrer que ce phénomène peut avoir des conséquences sur la concentration de la solution. On négligera ce phénomène dans la suite du problème.

Etude de la solution aqueuse préalablement préparée

Une analyse rapide à l'aide de papier pH montre que le pH de la solution ainsi constituée est compris entre 2 et 3.

- 5) Écrire l'équation chimique de constante d'équilibre K_a .
- 6) Justifier qu'il s'agisse de la réaction prépondérante.
- 7) Montrer que le résultat fourni par le papier pH permet d'estimer un ordre de grandeur de l'avancement volumique de la réaction précédente à l'équilibre.
- 8) Déterminer la concentration de toutes les espèces en solution et donner la valeur du pH de la solution (S1) avec un chiffre après la virgule. On veillera à appliquer les approximations nécessaires pour simplifier la résolution mathématique au maximum.

Ajout de soude

À la solution précédente est ajouté un volume $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution de soude (de concentration $C_2 = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Après agitation, on obtient une solution (S2). On dispose de pastilles d'hydroxyde de sodium pur au laboratoire pour préparer la solution de soude.

- 9) Écrire un mode opératoire pour indiquer à un apprenti technicien comment préparer le volume V_2 de la solution de soude.
- 10) Quelle est la nouvelle concentration apportée d'acide acétique dans la solution, avant toute réaction ?
- 11) Quelle est la nature et la concentration des ions apportés par l'hydroxyde de sodium ?
- 12) En utilisant la méthode de la réaction prépondérante, déterminer le pH à l'équilibre ainsi que la composition de la solution.
- 13) La solution (S2) est qualifiée de solution tampon. Quelles sont les propriétés d'une telle solution ?

Exercice 13: pH et dilution

■■□□

- 1) On considère une solution contenant de l'acide propanoïque ($pK_a = 4,9$). Le pH de la solution est 2. Déterminer la concentration en acide et en base.
- 2) On dilue la solution précédente d'un facteur 10. Déterminer le pH final.

Exercice 14: Solutions d'ions phosphate et ammonium

■■□□

- 1) Déterminer le pH d'une solution d'hydrogénophosphate de sodium et d'ammonium $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 2) Même question pour une solution de phosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ de même concentration.
- 3) A cette dernière solution, on ajoute, sans dilution, une quantité n de soude solide jusqu'à ce que le pH de la solution soit égal à 9,5; calculer n pour un litre de solution.

Données :

$$pK_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2 \quad pK_a (\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,15; \quad pK_a (\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2; \quad pK_a (\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,1;$$

Exercice 15: Ajuster un pH

■■□□

- 1) Déterminer la quantité de soude qu'il faut ajouter à 1 L de solution d'acide phosphorique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour obtenir une solution de pH égal à 7.
- 2) Quelles sont les propriétés de la solution obtenue si la soude utilisée n'est pas exagérément diluée? Les pK_a successifs de H_3PO_4 valent 2,2; 7,2 et 12,3.

Exercice 16: Etude de l'acide chloroéthanoïque

■■□□

L'acide chloroéthanoïque est un acide dans l'eau de pK_a égal à 2,8 à 25°C . On note C sa concentration initiale. On définit la constante de dissociation α par :

$$\alpha = \frac{\text{acide ayant réagi}}{\text{acide initial}}$$

- 1) De quel type d'acide s'agit-il?
- 2) A l'aide de la nomenclature, dessiner sa formule topologique.
- 3) Écrire la réaction acido-basique qui a lieu et dresser le tableau d'avancement.
- 4) Exprimer la constante de dissociation α en fonction de C et x .
- 5) Exprimer la constante d'acidité K_a en fonction de α et C . Calculer α pour $C = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 6) Dans le cas d'un acide fort, à quelle valeur de α on peut s'attendre?

Exercice 17: Détermination d'un pK_a par spectrophotométrie

■■■□

On étudie le couple méthylphénylammonium/méthylphénylamine noté $\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$. On procède avec une étude spectrophotométrique. Pour ce faire, on introduit une quantité C_o d'acide et on ajoute de la soude pour modifier le pH. On mesure l'absorbance de la solution à 255 nm pour les différentes valeurs de pH. Les deux espèces $\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$ absorbent. On obtient les résultats suivants :

pH	1	2	2,5	3	4	5	6	8	8,5	9
A	0,150	0,150	0,152	0,180	0,390	1,070	1,490	1,540	1,560	1,560

- 1) On note respectivement A_A et A_B l'absorbance où seul l'acide, resp. la base, est présent(e) à la concentration initiale C_o . Exprimer A_A et A_B et préciser leur valeur.
- 2) Montrer la relation :

$$pH = pK_a - \log \left(\frac{A_B - A}{A - A_A} \right)$$

- 3) En déduire la valeur de pK_a du couple étudié.

Exercice 18: Ampholytes acides

On parle d'ampholyte "acide" lorsque la première acidité concernée a un pK_{a1} relativement faible. Soit une solution d'hydrogénooxalate de sodium NaHC_2O_4 à une concentration C quelconque. Les deux pK_a associés sont 1,2 et 4,3.

- 1) Montrer que : $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$
- 2) En déduire la relation :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

- 3) Calculer le pH pour $C = 1,0; 1,0 \cdot 10^{-1}; 1,0 \cdot 10^{-2}; 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 4) On mesure les pH des solutions précédentes :

$C \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	1,0	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
pH	2,8	2,9	3,2	3,7

Identifier la réaction qui a été négligée et en déduire les conditions d'application de la formule de la question précédente.

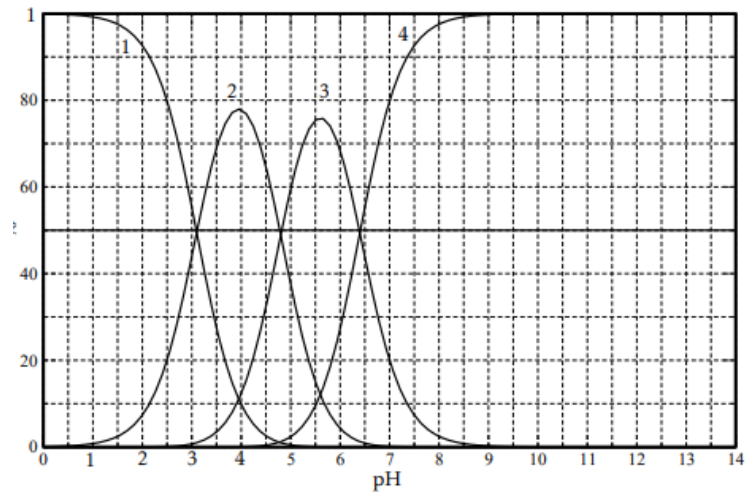
Exercice 19: Étude de la glycine

La glycine ($M = 75,07 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) est un acide aminé dont le nom en nomenclature officiel est acide aminoéthanoïque. Les deux pK_a associés aux fonctions amine et acide carboxylique sont 2,3 et 9,6.

- 1) Attribuer chaque pK_a à la fonction associée.
- 2) Représenter un diagramme de prédominance surperposé pour les deux fonctions étudiées. En déduire les trois formes existantes de la glycine dans l'eau. Préciser leur représentation topologique.
- 3) On dissout 1,50 g de glycine dans 100,0 mL d'eau. Écrire la (les) forme(s) prédominante(s) de la glycine dans cette solution, notée A, et calculer le pH de la solution A.
- 4) On dissout 2,23 g de chlorhydrate de glycine $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}^+ ; \text{Cl}^- ; \text{H}_2\text{O}$ ($M = 111,53 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans 100,0 mL d'eau. Calculer le pH de cette solution notée B.
- 5) On mélange les deux solutions précédentes A et B pour obtenir la solution C. Calculer le pH de C.
- 6) Dans la solution C, on introduit, sans variation de volume, $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'ions H_3O^+ . Calculer le nouveau pH après cet ajout. Commenter ce résultat.
- 7) À la solution C, on ajoute 4,0 mL de soude à $10,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour obtenir la solution D.
 - a) Déterminer la composition à l'état final et calculer le pH de cette solution.
 - b) Cette solution présente-t-elle les propriétés d'une solution tampon ?

Exercice 20: Etude de l'acide citrique

L'acide citrique, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ est un triacide noté H_3A par la suite. On donne ci-dessous son diagramme de distribution.



- 1) Quels sont les différents couples acido-basiques associés à l'acide citrique ?
- 2) Associer chacune des courbes du diagramme à une espèce acido-basique.
- 3) En déduire les constantes pK_{a_i} relatives aux trois couples. Tracer le diagramme de prédominance associé aux espèces acide-base étudiées.
- 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 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$.
 - a) Calculer la concentration c de la solution.
 - b) Déterminer approximativement, à partir de c et du diagramme de distribution la composition du mélange à $pH = 4,5$.
- 6) Déterminer les équations $\% = f(pH)$ des différentes formes de $C_6H_8O_7$ représentées sur la courbe.