

EXERCICES

EXERCICE 1 : L'ACIDE ACETIQUE EN SOLUTION AQUEUSE

L'acide acétique pur est aussi connu sous le nom d'acide acétique glacial. 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'équation de cette réaction en solution aqueuse a pour constante d'équilibre $K_a = 10^{-4,8}$. Cette constante étant inférieure à 1, l'acide acétique est qualifié d'acide faible dans l'eau.

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 :

Densité de l'acide acétique : $d = 1,05$

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

1) On constitue une solution aqueuse (S1) de la manière suivante : dans une fiole jaugée de $V_0 = 500 \text{ mL}$ 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. Une analyse rapide à l'aide de papier pH montre que le pH de la solution ainsi constituée est compris entre 2 et 3.

- Déterminer la concentration apportée en acide acétique dans la solution (S1).
- Écrire l'équation chimique de dissolution de l'acide acétique. Cette réaction est rigoureusement totale, à quoi le voit-on ?
- 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.
- Écrire l'équation chimique de constante d'équilibre K_a . On admettra qu'il s'agit de la seule réaction significative à prendre en compte.
- 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.
- 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 (S1) avec un chiffre après la virgule.

2) À la solution précédente est ajouté un volume $V_b = 100 \text{ mL}$ d'une solution de soude (de concentration $C_b = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Après agitation, on obtient une solution (S2).

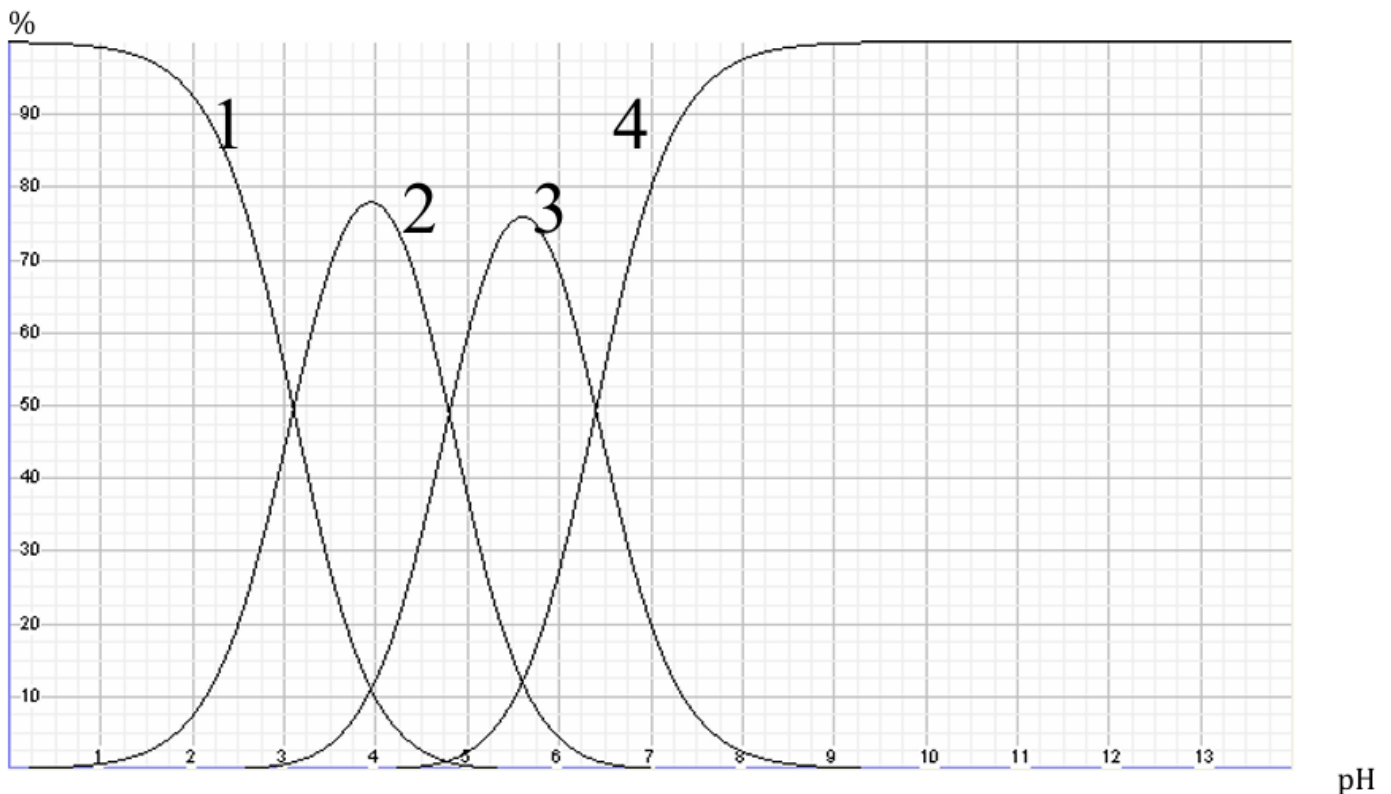
- Écrire un mode opératoire pour indiquer à un apprenti technicien comment préparer le volume $V_b = 100 \text{ mL}$ de la solution de soude. On suppose qu'on dispose de pastilles d'hydroxyde de sodium pur au laboratoire.
- Quelle est la nouvelle concentration apportée d'acide acétique dans la solution ?
- Quelle est la nature et la concentration des ions apportés par l'hydroxyde de sodium ?
- Écrire l'équation chimique de la réaction acido-basique entre la soude et l'acide acétique.
- Déterminer l'état final du système, la transformation chimique étant modélisée par l'unique réaction précédente, dont la constante d'équilibre vaut : $K^\circ = 10^{+9,2}$
- La solution (S2) est qualifiée de solution tampon. Quelles sont les propriétés d'une telle solution ?

EXERCICE 2 : DIAGRAMME DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE CITRIQUE

L'acide citrique de formule $C_6H_8O_7$ est un triacide, que l'on notera H_3A . Son diagramme de répartition en fonction du pH est donné ci-après. 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_{a_i} et K_{a_i} relatives aux trois couples mis en jeu ($i = 1,2,3$).
- 3) On prépare $V_0 = 250$ mL de solution en dissolvant dans de l'eau distillée $m_0 = 1,05$ g d'acide citrique monohydraté $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$. La solution est agitée jusqu'à atteindre son état d'équilibre. On notera (S) cette solution à l'équilibre.
On introduit dans (S) quelques gouttes d'hélianthine. Une coloration rose apparaît, ce qui montre que le pH de la solution est inférieur à 3,1.
 - a) Calculer la concentration apportée C_0 en acide citrique.
 - b) D'après le diagramme de distribution, quelles sont les formes acido-basiques de l'acide citrique dont la concentration est négligeable dans (S) ?
 - c) Écrire l'équation de la réaction responsable du fait que la solution (S) soit acide.
 - d) Déterminer par le calcul la concentration des espèces non négligeables dans (S), leur pourcentage, ainsi que le pH de la solution. Vérifier graphiquement.
 - e) Déterminer alors la concentration des espèces minoritaires et vérifier qu'on avait bien raison de les négliger.

Masses molaires en $g \cdot mol^{-1}$: H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0



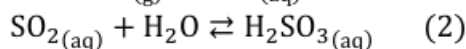
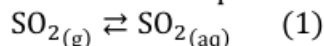
EXERCICE 3 : PLUIES ACIDES

L'eau de pluie est naturellement acide (pH voisin de 6), en raison du dioxyde de carbone qu'elle dissout. Cette acidification est très nettement augmentée dans les zones à forte activité industrielle. La pollution par les oxydes de soufre constitue l'une des hypothèses avancées pour expliquer ce phénomène.

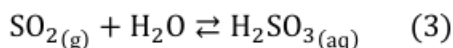
Pour modéliser l'effet de SO_2 sur l'acidité de l'eau, on place de l'eau initialement pure dans un récipient à l'intérieur duquel est maintenue une pression constante de dioxyde de soufre gazeux égale à $8,0 \cdot 10^{-8}$ bar.

SO_2 sera considéré comme un gaz parfait. La température est de $\theta = 25^\circ\text{C}$.

Le dioxyde de soufre se dissout et s'hydrate selon les équilibres suivants :



Pour la commodité des calculs, on considère comme négligeable la concentration de $\text{SO}_{2(\text{aq})}$, les équations (1) et (2) sont alors regroupées et l'équation (3) résultante est caractérisée par sa constante thermodynamique $K_3 = 1,25$:



1) Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques du soufre intervenant dans la solution aqueuse.

Données :

$$pK_1 = pK_a(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 1,8 ; pK_2 = pK_a(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2$$

2) Sachant que la solution à l'équilibre est plus acide que l'eau de pluie naturelle, quelle espèce du diagramme de prédominance précédent est assurément en concentration négligeable ?

3) En déduire l'équation chimique responsable majoritairement de l'acidification de l'eau à partir de H_2SO_3 .

4) Déterminer à partir de l'équilibre (3) la concentration de H_2SO_3 à l'équilibre. Calculer alors le pH de la solution aqueuse.

5) Vérifier l'hypothèse formulée au 2).

EXERCICE 4 : PREVISION D'UNE REACTION

On introduit 1,00 mmol de sulfure d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ dans une fiole jaugée de 100 mL, et on complète on trait de jauge en agitant régulièrement, pour que la dissolution soit complète et la solution homogène.

Les pK_a des couples intervenant dans cet exercice sont $pK_1 = 9,2$ pour le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et $pK_2 = 13,0$ pour le couple $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$.

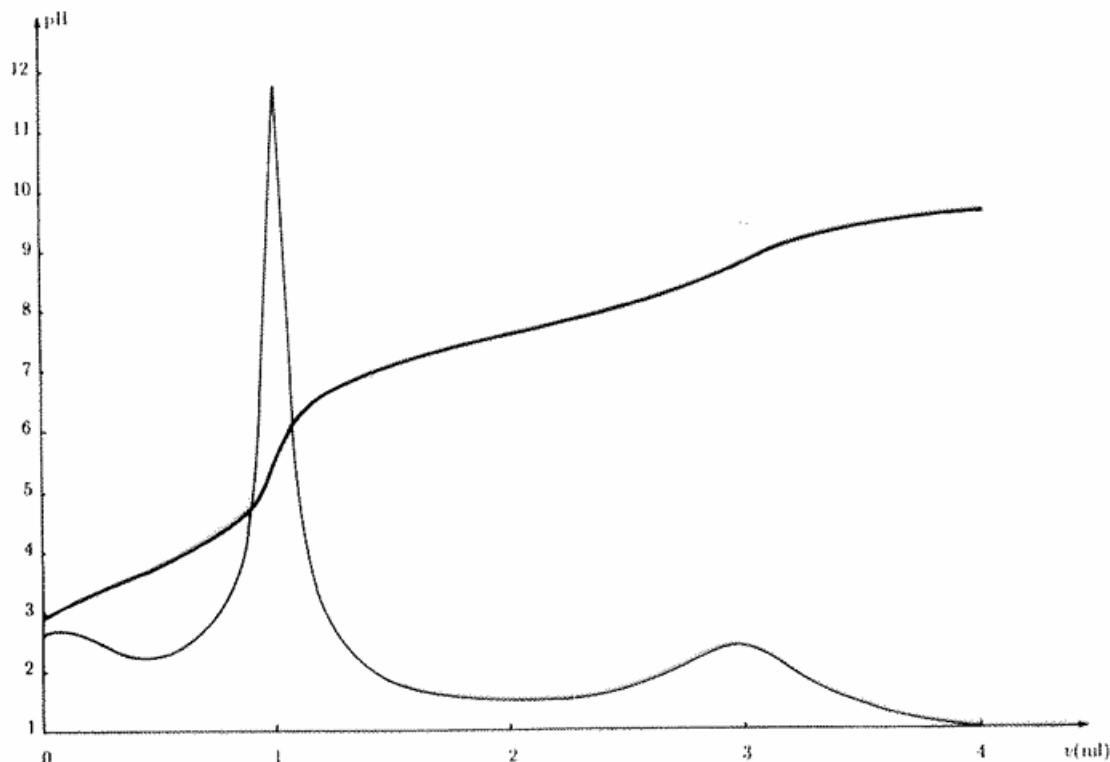
En s'appuyant sur un diagramme de prédominance pour raisonner, déterminer la composition d'équilibre de la solution aqueuse obtenue, ainsi que son pH prévisible.

On constate qu'en fait, quelle que soit la capacité de la fiole jaugée utilisée, la solution obtenue par dissolution de la même quantité de sulfure d'ammonium a toujours le même pH ! Comment peut-on expliquer ce phénomène ?

EXERCICE 5 : TITRAGE D'ACIDES FAIBLES PAR UNE BASE FAIBLE

On titre $V_0 = 10,0$ mL d'une solution aqueuse contenant de l'acide formique (HCOOH) en concentration initiale C_1 et de l'acide hypochloreux (HClO) en concentration initiale C_2 , par du phénolate de sodium (PhONa) en solution aqueuse, à la concentration $C = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

On donne ci-dessous la courbe de titrage $\text{pH} = f(v)$, où v est le volume (en mL) de solution de phénolate de sodium versé. De plus, on a représenté $\text{pH}' = \frac{d\text{pH}}{dv}$ sur le même graphique.

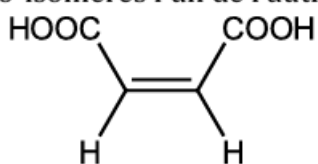


Le pK_a de l'acide hypochloreux est déterminé par ailleurs et vaut : $pK_2 = 7,5$.

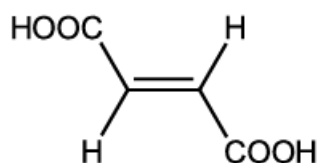
- 1) Écrire les réactions support de titrage. S'agit-il de titrages successifs ou simultanés ?
- 2) Déterminer C_1 et C_2 ainsi que le $pK_a = pK_1$ du couple acide formique/formiate.
- 3) Déterminer le $pK_a = pK$ du couple phénol/phénolate, en utilisant la valeur du pH mesurée en fin de titrage.
- 4) La courbe de titrage ci-dessus est en fait issue d'une simulation informatique. Pour quelle raison ce dosage serait-il très peu précis en pratique pour déterminer C_1 et C_2 ?

EXERCICE 6 : TITRAGE DES ACIDES MALEIQUE ET FUMARIQUE

Les acides maléique (noté $MalH_2$) et fumarique (noté $FumH_2$) sont deux diacides carboxyliques éthyléniques diastéréo-isomères l'un de l'autre :



acide maléique



acide fumarique

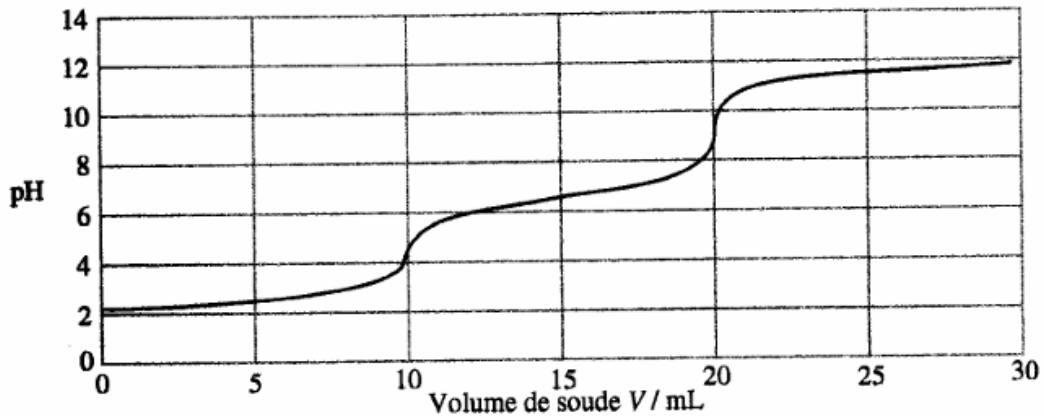
L'acide maléique est utilisé comme monomère pour la synthèse de polyesters insaturés et de copolymères acrylomaléiques intervenant dans la formulation de certains détergents.

L'acide fumarique est un composé présent naturellement dans certains fruits et légumes, utilisé par exemple comme additif alimentaire (E297) en tant qu'acidifiant et aussi pour la synthèse de polyesters insaturés.

Titration de l'acide maléique seul

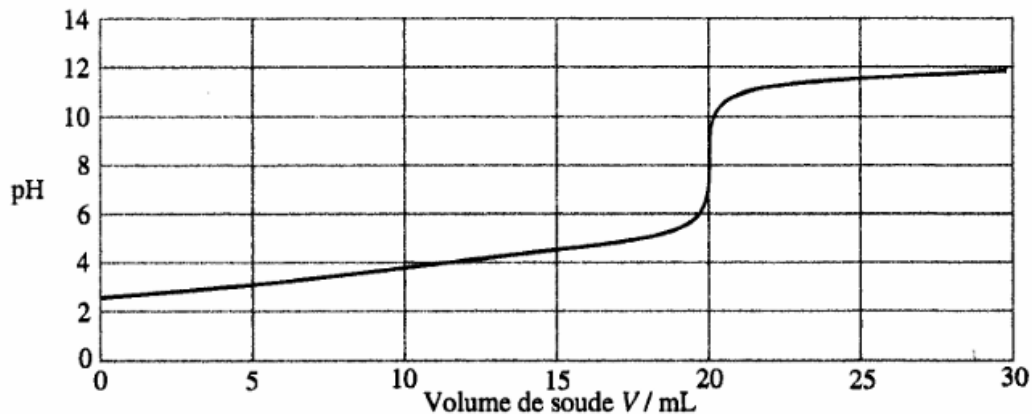
Le titrage d'une solution aqueuse d'acide maléique $MalH_2$ de concentration c_0 inconnue à l'aide de soude de concentration $c = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est simulé. La courbe donnant l'évolution du pH lors de l'addition de soude dans un becher contenant initialement un volume d'essai $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'acide maléique est représentée ci-dessous.

- 1) Interpréter qualitativement cette courbe et en déduire la valeur de la concentration c_0 .
- 2) Évaluer très simplement pK_{a2} (couple $\text{MalH}^-/\text{Mal}^{2-}$) à l'aide de cette courbe.
- 3) On donne : $pK_{a1} = 1,8$ pour le couple $\text{MalH}_2/\text{MalH}^-$. Peut-on retrouver cette valeur de manière analogue à celle de pK_{a2} ?



Titrage de l'acide fumarique seul

La simulation du titrage d'une solution aqueuse d'acide fumarique FumH_2 est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'acide maléique. La courbe obtenue est donnée ci-dessous :



- 4) Interpréter cette courbe de titrage. Les valeurs des pK_a successifs de l'acide fumarique sont : $pK_{a1}' = 3,0$ et $pK_{a2}' = 4,5$.

Titrage d'un mélange d'acides maléique et fumarique

La courbe simulée du titrage d'une solution aqueuse comportant un mélange d'acide maléique de concentration c_M et d'acide fumarique de concentration c_F est donnée ci-dessous. La dérivée de la courbe simulée $\text{pH} = f(V)$ est aussi tracée ; elle présente un léger maximum local pour un volume versé de 14,5 mL et un maximum très prononcé pour 21,0 mL.

Ces courbes ont été obtenues à partir d'un volume de prise d'essai du mélange titré de $V_0' = 50,0$ mL et d'une solution de soude de concentration $c = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- 5) Déterminer les valeurs des concentrations molaires c_M et c_F en justifiant la méthode mise en œuvre.
- 6) Cette méthode vous semble-t-elle précise pour déterminer expérimentalement c_M et c_F ? Justifier.

