

Exercice n°1 : Dissolution totale du fluorure d'ammonium $\text{NH}_4\text{F(s)}$ dans l'eau

On dissout de façon totale $\text{NH}_4\text{F(s)}$ $n_0 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ mol dans 1L d'eau.

Déterminer toutes les concentrations ainsi que le pH de la solution à l'équilibre en utilisant la méthode de la réaction prépondérante.

$$pK_{A1}(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3(\text{aq})) = 9,2 \quad pK_{A2}(\text{HF}_{(\text{aq})} / \text{F}^-) = 3,2$$

Exercice n°2 : Bilan de réaction.

On introduit $n_0 = 10^{-3}$ moles de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{(\text{s})}$, qui se dissout totalement dans 100 mL d'eau.

$$pK_A(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3(\text{aq})) = 9,2, \quad pK_{A1}(\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} / \text{HS}^-) = 7,0, \quad pK_{A2}(\text{HS}^- / \text{S}^{2-}) = 13.$$

- 1.) Tracer le diagramme de prédominance des différents couples. Les ions NH_4^+ et S^{2-} peuvent-ils coexister en solution?
 - 2.) Le pH de la solution vaut 9,2. Calculer les concentrations des différentes espèces en solution.
- Le pH étant donné, on n'utilisera pas la méthode de la réaction prépondérante.

Exercice n°3 : Dissolution des phosphates.

On prépare trois solutions différentes de volume $V = 1,00$ L en dissolvant $n = 0,100$ mol de :

- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_{4(\text{s})}$ (solution (a))
- $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_{4(\text{s})}$ (solution (b))
- $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_{4(\text{s})}$ (solution (c))

On donne les pK_{Ai} de $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$: $pK_{A1}=2,2$ $pK_{A2}=7,2$ $pK_{A3}=12,2$.

$$pK_A(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3(\text{aq})) = 9,2$$

- 1.) Tracer le diagramme de prédominance des différents couples.
- 2.) Pour chacune des solutions préparées, écrire l'équation de la réaction qui se produit entre les réactifs et calculer sa constante. Déterminer la composition du système à l'équilibre. En déduire une valeur approchée du pH de la solution (on ne résout pas d'équation du second degré).

Exercice n°4 : Solution tampon:

Définition d'une solution tampon : Une addition modérée d'acide ou de base forts, ou une dilution modérée, n'entraîne qu'une faible variation du pH de la solution.

On dispose d'une solution d'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ $C_1 = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, d'une solution de potasse (K^+, OH^-) $C_2 = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'eau distillée. Comment peut-on préparer 5L d'une solution tampon vérifiant $\text{pH} = 4,5$ et $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$?

On donne : $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

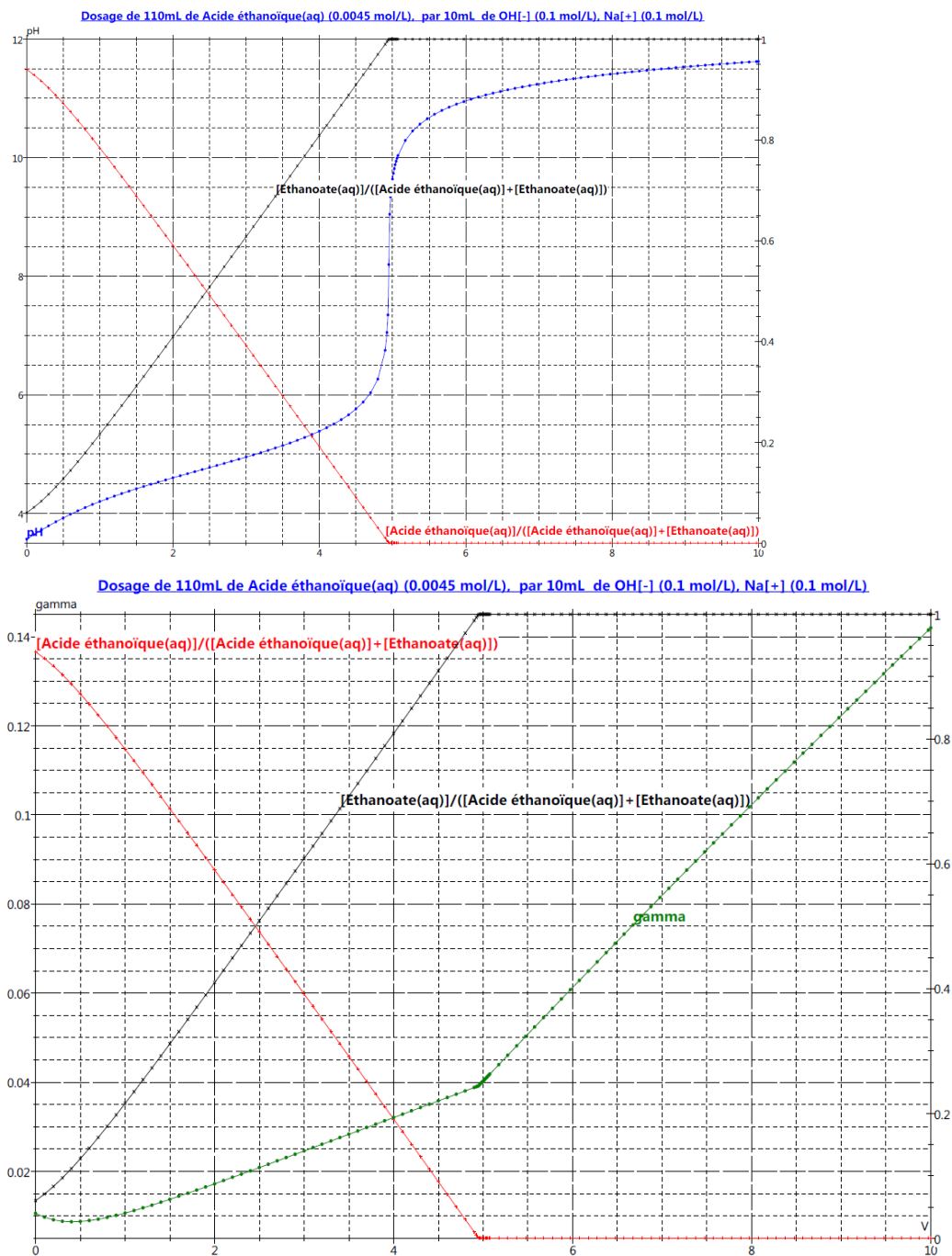
Exercice 5 : Dosage conductimétrique acide faible-base forte

On réalise le dosage à 25°C d'une solution d'acide éthanóïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$ de $pK_A = 4,8$, de volume $v_A = 110 \text{ cm}^3$ et de concentration $c_A = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ par de la soude (Na^+, OH^-) de concentration $c_B = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. On notera v_B le volume de soude versé.

- 1.) Faire un schéma du dispositif. Faire l'inventaire des espèces en solution et déterminer la réaction de dosage. Calculer sa constante d'équilibre. Déterminer le volume versé à l'équivalence V_{Beq} . Montrer que la dilution est négligeable.
- 2.) Calculer le pH à $V_B = 0$, $V_B = V_{\text{Beq}}/2$, $V_B = V_{\text{Beq}}$ et $V_B = 2V_{\text{Beq}}$.
- 3.) Donner l'expression littérale de la conductivité de la solution.

4.) Déterminer l'expression de la conductivité $\gamma = f(v_B)$ dans les deux cas . $V_B < V_{\text{Beq}}$ et $V_B > V_{\text{Beq}}$. On obtiendra l'équation de droites, à condition de négliger la concentration en ions H_3O^+

A.N.: $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,0 \cdot 10^{-3} \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{OH}^-} = 20,0 \cdot 10^{-3} \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{Na}^+} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$, $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$.



Exercice n°6. : Titrage de l'acide sulfurique et du mélange acide sulfurique/acide sulfureux

Données à 298 K :

| Indicateur | couleur forme acide | couleur forme basique | pK_A |
|---------------------|---------------------|-----------------------|--------|
| rouge de metacrésol | rouge | jaune | 1,7 |
| rouge de crésol | jaune | rouge | 8,2 |

Acide sulfurique : première acidité forte et $pK_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$.

$pK_A(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 2,0$; $pK_A(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,6$.

Masse molaire de H_2SO_4 : $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont la première acidité est forte.

1. L'acide commercial utilisé est une « solution aqueuse » à 98 % en masse de H_2SO_4 , de masse volumique $1,84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Déterminer la valeur de la concentration molaire de l'acide sulfurique commercial.

2. Un volume $V_0 = 5,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide sulfurique est introduit avec 10 mL d'eau dans un bécher. Cette solution est titrée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $c_B = 5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie.

a) Quels sont les acides présents, en quantités non négligeables, avant tout ajout de la solution titrante ? Justifier avec soin votre réponse.

b) Une simulation de ce titrage est donnée figure page suivante. Attribuer à chacune des courbes les représentations suivantes : $\text{pH} = f(V)$, $[\text{HSO}_4^-] = g(V)$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = h(V)$.

3. En déduire la ou les réactions prépondérantes qui ont lieu avant l'équivalence. Déterminer la valeur de leur constante d'équilibre à 25°C .

4. Quelle la concentration molaire c_A de l'acide sulfurique titré ? Le titrage pH-métrique met-il en évidence les deux acidités ? Justifier.

On réalise maintenant le titrage de $V_0 = 40,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique à la concentration molaire c_1 et du dioxyde de soufre dissous (SO_2 , H_2O encore noté H_2SO_3) à la concentration molaire c_2 par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à $c_B = 5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On réalise deux titrages. Le premier titrage est réalisé en présence de quelques gouttes de rouge de métacrésol. Le changement de couleur a alors lieu pour $V_{E1} = 20,0 \text{ mL}$. Lors d'un deuxième titrage en présence de rouge de crésol, le virage de l'indicateur coloré est observé pour $V_{E2} = 32,0 \text{ mL}$.

5. Quelles espèces ont été titrées lors de l'équivalence observée en présence de rouge de métacrésol ? En déduire les réactions prépondérantes qui ont eu lieu et déterminer la valeur de leur constante d'équilibre.

6. Répondre à la même question lors de l'équivalence observée en présence de rouge de crésol.

7. En déduire les valeurs des concentrations c_1 et c_2 des deux acides titrés.

