



Réaction acido-basiques

Ce document est mis à disposition selon les termes de la licence Creative Commons "Attribution – Pas d'utilisation commerciale – Partage dans les mêmes conditions 4.0 International".



-  exercice à préparer à la maison avant le TD ;
-  exercice classique / important ; à maîtriser pour les concours ;
-    niveau de difficulté de l'exercice.

Maîtriser son cours

Exercice 1 : Qui est le plus fort ?



On considère les couples :

- ↪ $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$ $pK_{A,1} = 3,30$;
- ↪ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ $pK_{A,2} = 4,50$
- ↪ $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ $pK_{A,3} = 4,75$;
- ↪ $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ $pK_{A,4} = 9,20$

① Écrire les équations-bilan des réactions :

- ↪ de l'acide acétique CH_3COOH avec l'aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$;
- ↪ de l'ion nitrite NO_2^- avec l'ion ammonium NH_4^+ ;
- ↪ de l'aniline avec l'ion ammonium.

② Placer les différents couples sur une échelle d'acidité (échelle pK_A). Quel est l'acide le plus fort ? Quelle est la base la plus forte ? Comparer $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ et CH_3COOH .

Exercice 2 : Tétracide



L'E.D.T.A est un tétracide noté H_4Y de pK_A successifs : $pK_1 = 2,0$, $pK_2 = 2,7$, $pK_3 = 6,2$ et $pK_4 = 10,3$.

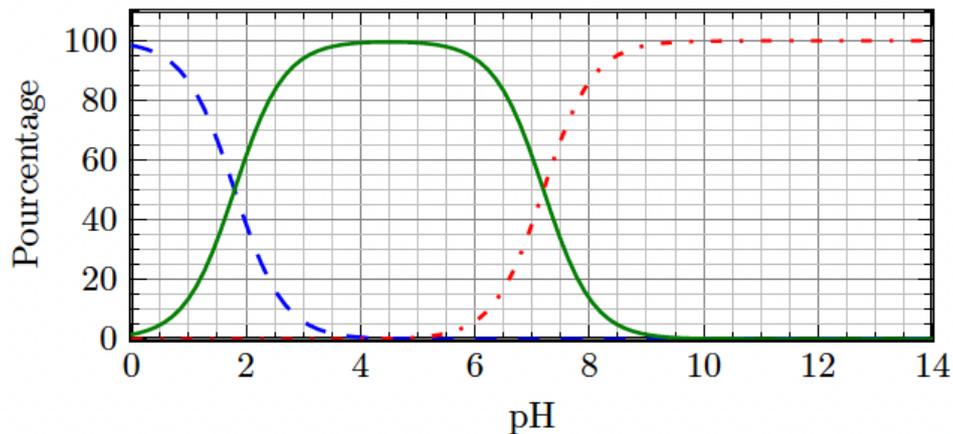
① Écrire les expressions des 4 constantes d'acidité.

② En déduire sous quelle(s) espèce(s) prédominante(s) existe l'E.D.T.A. en solution lorsque le pH vaut :

1. $pH = 4,5$
2. $pH = 10,3$

Exercice 3 : Courbes de distribution

Les courbes de distribution des différentes formes acido-basiques du diacide sulfureux H_2SO_3 sont représentées ci-dessous.



- 1) Attribuer les courbes aux différentes formes acido-basiques en justifiant.
- 2) Déterminer les pK_A des couples successifs du diacide sulfureux.
- 3) Construire le diagramme de prédominance associé.
- 4) On considère une solution de $pH = 2,5$ telle que la concentration totale en espèces sulfurées soit égale à $c_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Déterminer les concentrations des différentes formes par lecture des courbes de distribution.

Utiliser son cours

Exercice 4 : pH d'une solution



Compléter le tableau suivant, à 25 °C :

$[H_3O^+]$ (mol L ⁻¹)	$[HO^-]$ (mol L ⁻¹)	pH	Nature de la solution
		9,4	
	$4,5 \times 10^{-2}$		
		2,6	
$6,2 \times 10^{-9}$			
	$1,8 \times 10^{-5}$	7,6	
$8,6 \times 10^{-6}$			neutre

Exercice 5 : pH d'une piscine



d'après E. Thibierge

Le *pH* de l'eau des piscines et des spas est régulé par les ions hydrogénocarbonate. Il est quantifié par le titre alcalimétrique complet, abrégé TAC, qui correspond au volume en mL de solution aqueuse d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) à la concentration de $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ qu'il faut ajouter à 100 mL d'eau en présence d'hélianthine pour observer un changement de coloration. Il s'exprime usuellement en °F. L'eau étudiée possède un *pH* de 7,2 et un TAC de 15 °F. Données :

↪ zone de virage de l'hélianthine : rouge pour *pH* < 3,1, jaune pour *pH* > 4,4 ;

↪ $pK_a(CO_2(aq)/HCO_3^-) = 6,4$; $pK_a(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$.

① Tracer le diagramme de prédominance des espèces $CO_2(aq)$, $HCO_3^-(aq)$ et $CO_3^{2-}(aq)$ en fonction du *pH*. Identifier l'espèce qui prédomine dans l'eau étudiée.

② Écrire la réaction mise en jeu lors de la mesure du TAC.

③ Expliquer avec précision comment l'équivalence du dosage est repérée.

④ Déduire de la valeur du TAC la concentration de l'espèce prédominante

Exercice 6 : pH d'une solution



d'après E. Thibierge

L'hypochlorite de calcium $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ est un agent désinfectant et stérilisant très soluble dans l'eau, utilisé par exemple pour la désinfection des piscines. Il se présente sous forme de poudre ou de granulés. On s'intéresse à une solution désinfectante obtenue par dissolution de $m = 70 \text{ mg}$ d'hypochlorite de calcium pur dans $V = 100 \text{ mL}$ d'eau.

Donnée : $M_{\text{Ca}(\text{ClO})_2} = 140 \text{ g mol}^{-1}$; $pK_a(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,4$.

① Écrire l'équation de dissolution de l'hypochlorite de calcium en ions ClO^- et Ca^{2+} . En déduire la concentration c en ions hypochlorite apportée dans la solution.

Une fois dissous, les ions hypochlorite réagissent avec l'eau selon une réaction acido-basique dans laquelle les ions calcium sont spectateurs.

② Écrire l'équation de la réaction et déterminer sa constante d'équilibre.

③ Déterminer le pH de la solution désinfectante.

Exercice 7 : pH d'une solution - 2



d'après E. Thibierge

On introduit $n = 1,0 \text{ mmol}$ de sulfure d'ammonium solide $(\text{NH}_4)_2\text{S}(\text{s})$ dans $V = 100 \text{ mL}$ d'eau. On admet que le sulfure d'ammonium se dissocie complètement dès qu'il est mis en solution.

Données : $pK_{a1}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ et $pK_{a2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$.

① Représenter le diagramme de prédominance des deux couples.

② En déduire que la solution de sulfure d'ammonium ne peut pas être un électrolyte contenant les ions NH_4^+ et S^{2-} . Écrire l'équation de la réaction qui a lieu et calculer sa constante d'équilibre.

③ Calculer alors les concentrations de toutes les espèces en solution.

④ Déterminer le pH de la solution.

Aller plus loin

Exercice 8 : Mise en solution d'un cachet d'aspirine



M. Melzani Un comprimé d'aspirine contient de l'acide acétylsalicylique, que l'on notera

ici AH. On note également A⁻ sa base conjuguée.

On dissout une certaine masse de AH dans $V = 500 \text{ mL}$ d'eau afin d'obtenir une concentration totale $C = 5,55 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

On envisage deux moyens d'étude de la solution : par mesure du pH, puis par mesure de la conductivité.

① On mesure le pH de la solution : $pH = 2,9$.

- a. Calculer la concentration en ions oxonium H₃O⁺.
- b. En écrivant l'équation de la réaction de l'acide avec l'eau, déterminer l'avancement final x_f
- c. Déterminer l'avancement maximal x_{\max} . La réaction est-elle totale ? Cet acide est-il fort ou faible ?

② On mesure maintenant la conductivité de la solution : $\sigma = 44 \text{ mS/m}$.

- a. Rappeler la loi de Kohlrausch. Sous quelle condition cette loi est-elle valable ?
- b. Exprimer la conductivité en fonction des concentrations des ions présents en solution.
- c. À l'aide du tableau d'avancement, en déduire l'avancement final x_f .
- d. En déduire les concentrations molaires des espèces à l'équilibre et la constante d'acidité du couple AH/A⁻.

③ À priori, laquelle des deux méthodes est la plus précise ?

Données : les conductivités molaires ioniques à 298K

$\lambda_1 = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mSm}^2/\text{mol}$ et $\lambda_2 = \lambda(\text{A}^-) = 3,6 \text{ mSm}^2/\text{mol}$:

Exercice 9 : Titrage d'un mélange d'acides



M. Melzani

On dispose d'une solution contenant trois acides avec des concentrations inconnues :

- ↪ de l'acide éthanoïque (aussi appelé acide acétique) à la concentration inconnue c_{03} ;
- ↪ des ions ammonium à la concentration inconnue c_{02} ;
- ↪ de l'acide chlorhydrique à la concentration inconnue c_{01} .

Afin de déterminer ces concentrations, on effectue un titrage suivi par conductimétrie, car dans ce cas un titrage pH-métrique ne permet pas de visualiser toutes les équivalences. La solution servant à titrer (et donc présente dans la burette) est une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude, Na⁺_(aq) + HO⁻_(aq)), de concentration connue notée c_B (B pour burette).
Données :

- ↪ Couple acide base impliquant l'acide acétique : CH₃COOH/CH₃COO⁻, $pK_{a1} = 4,8$.
- ↪ Couple acide base impliquant l'ion ammonium : NH₄⁺/NH₃, $pK_{a2} = 9,2$.
- ↪ L'acide chlorhydrique est un acide fort, qui se dissocie complètement et apporte des ions H₃O⁺ et Cl⁻.
- ↪ Conductivités molaires ioniques λ_i° à 25 °C en mSm²/mol :

▶ H ₃ O ⁺ ou H ⁺ : 35,0	▶ Cl ⁻ : 7,64
▶ HO ⁻ : 19,91	▶ NH ₄ ⁺ : 7,34
▶ Na ⁺ : 5,01	▶ CH ₃ COO ⁻ : 4,09

On indique également que les ions H₃O⁺ apportés par l'acide chlorhydrique font que la solution est suffisamment acide pour que les formes acides des deux couples faibles soient prédominantes par rapport à leurs formes basiques

① Première étape indispensable : faire un schéma du bécher contenant le mélange, de la burette, avec les espèces chimiques présentes dans la burette et le bécher. Noter les concentrations connues et inconnues. Remarque : il y a aussi présence minoritaire des

bases CH_3COO^- et NH_3 , et présence des ions spectateurs Cl^- qui proviennent de la préparation de l'acide chlorhydrique HCl et du chlorure d'ammonium NH_4Cl .

②

- Il y a trois acides dans la solution à titrer, donc la base HO^- (présente dans la burette) va réagir successivement avec chacun d'entre eux. Ainsi HO^- va réagir avec un acide 1 jusqu'à épuisement de cet acide, puis avec un acide 2 jusqu'à épuisement de cet acide, et enfin avec l'acide 3 jusqu'à épuisement de l'acide 3. Construire une échelle des pKa avec les couples en présence, et déterminer la première réaction qui a lieu. Puis une fois le réactif épuisé, la seconde réaction, et enfin la troisième. Écrire les réactions successives correspondantes.
- Calculer la constante de réaction de la dernière réaction. Ces réactions peuvent-elles être supposées quasi-totales ?

③

- Établir une relation entre le volume équivalent $V_{E,1}$ pour la première réaction de titrage, c_B, c_{01} , et le volume initial V_0 de solution.
- Faire ensuite de même pour la réaction 2 ;
- puis pour la réaction 3.

④ Prédiction de l'évolution de la conductivité de la solution.

Méthode : compléter le tableau ci-dessous en indiquant pour chaque ligne si la concentration de l'espèce chargée reste quasi nulle, reste constante, augmente ou diminue.

	$[\text{HO}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{NH}_4]$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{Na}^+]$	σ
$V < V_{E1}$							
$V_{E1} < V < V_{E2}$							
$V_{E2} < V < V_{E3}$							
$V_{E3} < V$							

En déduire quand la conductivité augmente, diminue ou reste approximativement constante.

⑤ On donne ci-contre le résultat du suivi de la conductance au cours du titrage. En déduire les trois volumes équivalents.

Expliquez ensuite (sans forcément le faire) comment en déduire les concentrations inconnues des trois acides

