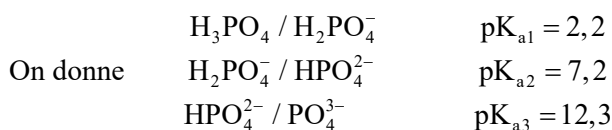


# Réactions acido-basiques

## Exercices d'application directe du cours

- 1- On introduit  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol d'HCl dans 1,0L d'eau. Déterminer à l'équilibre les concentrations en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . En déduire la concentration à l'équilibre en  $\text{HO}^-$
- 2- On introduit  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mol de  $\text{NaNH}_2$  (solide ionique) dans 1,0L d'eau. Ecrire la réaction de ce solide ionique avec l'eau. Déterminer à l'équilibre les concentrations en  $\text{Na}^+$  et  $\text{HO}^-$ . En déduire la concentration à l'équilibre en  $\text{H}_3\text{O}^+$
- 3- On introduit  $1,0 \cdot 10^{-1}$  mol d'acide éthanóique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  dans 1,0L d'eau.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est l'acide faible du couple  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$  caractérisé par son  $\text{pK}_a = 4,7$ . Déterminer à l'équilibre les concentrations en  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . En déduire la concentration à l'équilibre en  $\text{HO}^-$
- 4- On introduit  $2,0 \cdot 10^{-3}$  mol de  $\text{NH}_3$  dans 1,0L d'eau.  $\text{NH}_3$  est la base faible du couple  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$  de  $\text{pK}_a = 9,2$ . Ecrire la réaction de  $\text{NH}_3$  avec l'eau et écrire sa constante d'équilibre en fonction de  $K_a$  et  $K_e$  et montrer qu'elle vaut  $1,6 \cdot 10^{-5}$ . Déterminer à l'équilibre les concentrations en  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{HO}^-$ . En déduire la concentration à l'équilibre en  $\text{H}_3\text{O}^+$
- 5- Calculer le pH de la solution à l'équilibre dans les questions 1 à 4 précédents.
- 6- Une solution d'acide phosphorique à  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  est additionnée de soude concentrée, sans variation de volume, jusqu'à ce que le pH de la solution soit de 9,5.



Tracer le diagramme de prépondérance associé

En déduire qu'elle est l'espèce prépondérante à  $\text{pH} = 9,5$ . Pourquoi peut-on dire que les concentrations des autres espèces seront négligeables. Quelle sera donc la concentration en l'espèce prépondérante ? Déterminer les concentrations des autres espèces phosphorées (utiliser les  $K_a$ )

- 7- On considère les deux couples  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$   $\text{pK}_{a1} = 4,7$  et  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$   $\text{pK}_{a2} = 9,2$   
Tracer sur un même axe gradué en pH les domaines de prédominance des 4 espèces.  
On met en présence  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{NH}_4^+$ . Ces deux espèces peuvent-elles être simultanément les espèces dominantes dans chacun de leur couple respectif ? Si non, quelle réaction va se produire  
Mêmes questions lorsque l'on met en présence  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{NH}_3$ .
- 8- On reprend les deux couples de l'exercice g-  $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$   $\text{pK}_{a1} = 4,7$  et  $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$   $\text{pK}_{a2} = 9,2$   
On met en présence  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{NH}_4^+$ . Calculer la constante d'équilibre de la réaction susceptible de se produire ? Conclusion ? Faire le lien avec les diagrammes de prédominance.  
Mêmes questions lorsque l'on met en présence  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{NH}_3$ .
- 9- Dans les deux cas ci-dessus, on suppose que les concentrations initiales des acides et bases mis en présence sont de  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . Déterminer les concentrations des espèces présentes à l'équilibre dans chacun des deux mélanges en faisant l'hypothèse qui convient (réaction quasi nulle ou réaction quasi-totale). Déterminer les concentrations en espèces supposées ultraminoritaires et confirmer ou infirmer l'hypothèse faite sur la réaction. Si l'hypothèse n'est pas valide, reprendre le calcul des concentrations à l'équilibre sans faire aucune approximation.

## Exercice 1

Une solution d'acide phosphorique à  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  est additionnée de soude concentrée sans variation de volume jusqu'à  $\text{pH} = 9,5$ . Déterminer les concentrations de toutes les espèces phosphorées.

Données :

$\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{pK}_{\text{a}1} = 2,2$
$\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{pK}_{\text{a}2} = 7,2$
$\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$	$\text{pK}_{\text{a}3} = 12,3$

## Exercice 2

1- On introduit 1 mmol de chlorure d'hydrogène HCl dans 100 mL d'eau. Déterminer la valeur du pH.

2- On introduit 0,10 mol d'acide méthanoïque HCOOH ( $\text{pK}_{\text{a}} = 3,7$ ) dans 1 L d'eau.

Déterminer le coefficient de dissociation  $\alpha$  de l'acide, en déduire le pH de la solution. Commentaire

## Exercice 3 : diagramme de distribution

1- Soit une solution aqueuse obtenue en dissolvant, **entre autres**, le monoacide AH de constante d'acidité  $K_{\text{A}}$ , à la concentration initiale  $c_0$ . Le pH de la solution dépend de l'ensemble des espèces présentes dans la solution, il constitue la variable.

Dans la solution l'acide AH se répartit entre les espèces AH et  $\text{A}^-$ .

Exprimer en fonction de  $K_{\text{A}}$  et de  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$  les rapports :  $\alpha_1 = [\text{AH}]/c_0$  et  $\alpha_2 = [\text{A}^-]/c_0$ .

Application : tracer le diagramme de distribution de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  :  $\text{pK}_{\text{A}} = 4,7$ .

2- Même question dans le cas d'un diacide noté  $\text{AH}_2$  de constantes d'acidité  $K_{\text{A}1}, K_{\text{A}2}$  ( $K_{\text{A}1} > K_{\text{A}2}$ ).

Exprimer en fonction de  $K_{\text{A}1}, K_{\text{A}2}$  et  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$  les rapports  $\alpha_1 = [\text{AH}_2]/c_0$ ,  $\alpha_2 = [\text{AH}]/c_0$  et  $\alpha_3 = [\text{A}^{2-}]/c_0$ ,  $c_0$  désignant la concentration totale en radical A initialement introduit dans la solution.

Application : tracer le diagramme de distribution de l'acide malonique ( $\text{pK}_{\text{A}1} = 2,8$  et  $\text{pK}_{\text{A}2} = 5,8$ ).

3- L'acide citrique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) est un triacide noté  $\text{AH}_3$ . Le document ci-dessous donne son diagramme de distribution en fonction du pH. Les courbes tracées représentent les différentes espèces contenant "A" lorsque le pH varie.

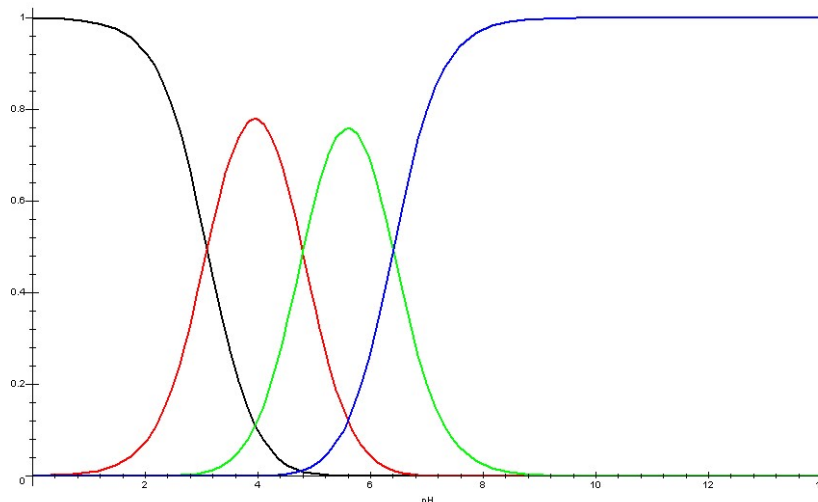
a- Identifier les différentes courbes

b- En déduire les constantes  $\text{pK}_{\text{A}i}$  et  $K_{\text{A}i}$  relatives aux trois couples mis en jeu.

c- On dissout 1,05 g d'acide citrique monohydraté  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  dans 250 mL d'une solution aqueuse.

- Calculer la concentration  $c_0$  d'acide initialement introduit.

- Le pH de la solution est égal à 4,5. Déterminer, à partir du diagramme de distribution, en fonction de  $c_0$ , les concentrations en  $\text{AH}_3, \text{AH}_2^-, \text{AH}^{2-}$  et  $\text{A}^{3-}$ .



## Exercice 4

Donner la composition à l'équilibre de la solution obtenue en mélangeant 0,05 L de soude  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  et 0,5 L d'acide chlorhydrique  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ? Donner le pH de la solution.

## Exercice 5

On introduit dans 100 mL d'eau 1 mmole de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

- 1- Définir les domaines de prédominance des différentes espèces. Les ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{S}^{2-}$  peuvent-ils coexister ?  
 $\text{pK}_{\text{A}1}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$        $\text{pK}'_{\text{A}1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7$  et  $\text{pK}'_{\text{A}2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13$
- 2- Cette solution a un  $\text{pH} = 9,2$ . Déterminer la composition de la solution
- 3- Justifier la valeur du pH.

## Exercice 6

On prépare 250 mL de solution en dissolvant dans l'eau  $10^{-2}$  mole de  $\text{NH}_3$  et  $3 \cdot 10^{-2}$  moles de  $\text{HCOOH}$  (acide formique). Données  $\text{pK}_{\text{A}1}(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,8$        $\text{pK}_{\text{A}2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

- 1- Déterminer la composition de la solution à l'équilibre.
- 2- En déduire une valeur approchée du pH.

## Exercice 7

On prépare 250 mL de solution en dissolvant  $5 \cdot 10^{-2}$  mol d'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  et  $8 \cdot 10^{-2}$  mol de formiate de sodium  $\text{NaHCO}_2$ .

On donne : couple  $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$  :  $\text{pK}_{\text{A}} = 3,30$       couple  $\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-$  :  $\text{pK}_{\text{A}} = 3,80$ .

- 1- Tracer le diagramme de prédominance des espèces mises en jeu.
- 2- Ecrire l'équation bilan de la réaction prépondérante. Faire un premier bilan en ne considérant que cette réaction.
- 3- Ecrire l'équation bilan de toutes les autres réactions susceptibles de se produire. Déterminer leur constante d'équilibre ; conclure.
- 4- Déterminer la composition finale du système. En déduire une valeur approchée du pH de la solution.