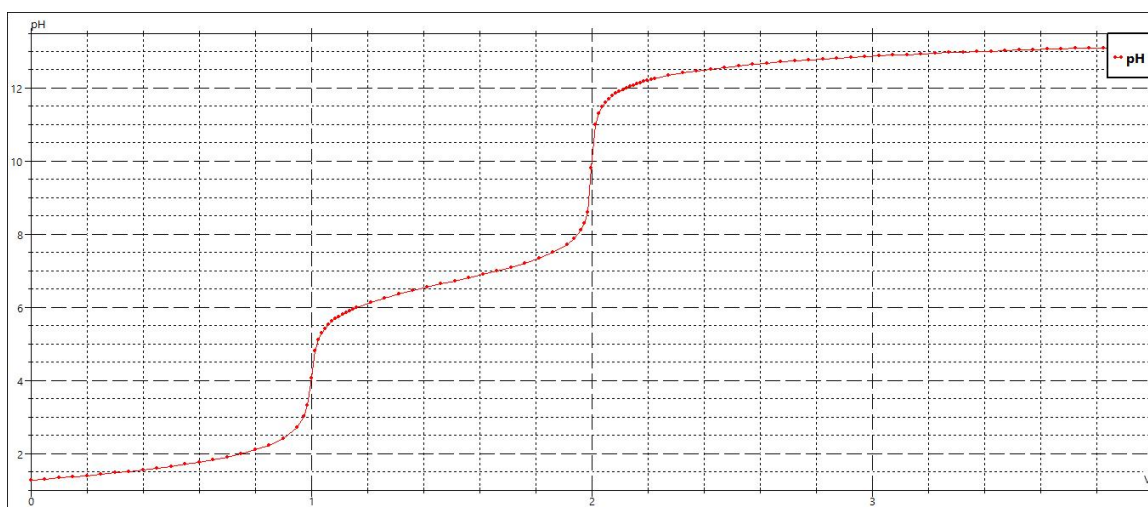


# RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

## Exercices

### 1 Titrage de l'acide phosphorique

On titre une solution (10 mL) d'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , de concentration  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , par une solution de soude ( $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ). L'acide phosphorique est un triacide :  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$   $pK_{A1} = 2,1$  ;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$   $pK_{A1} = 7,2$  ;  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$   $pK_{A1} = 12,1$ . La courbe de titrage représente le pH de la solution en fonction de la quantité de solution de soude versée.



Courbe de titrage de 10 mL d'une solution de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) par une solution de soude ( $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

1. Donner le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique.
2. La courbe de titrage présente trois "plateaux" et deux "sauts". Quelle est l'espèce majoritaire :
  - (a) Au début du premier plateau ( $V = 0,0 \text{ mL}$ ) ?
  - (b) Au début du deuxième plateau ( $V = 1,2 \text{ mL}$ ) ?
  - (c) À la fin du troisième plateau ( $V = 4,0 \text{ mL}$ ) ?
3. L'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un acide faible, quelles espèces sont en solution au début du titrage ( $V = 0,0 \text{ mL}$ ) ? Estimer leur proportion.
4. Calculer les quantités de matières  $n^i$  de chaque espèce présente initialement en solution.
5. Lorsqu'on introduit une petite quantité de soude dans la solution ( $V \leq 1,0 \text{ mL}$ ), quelle quantité de matière d'ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  est introduite ?
6. Lorsqu'on introduit une petite quantité de soude dans la solution ( $V \leq 1,0 \text{ mL}$ ), quelles sont les **deux** réactions prédominantes susceptibles de se produire ? Elles sont appelées **réactions de titrages**. Calculer leurs constantes d'équilibre.
7. Après avoir versé exactement  $V = 1,0 \text{ mL}$  de solution de soude. Que reste-t-il en solution ?
8. En déduire la réaction de titrage entre 1,0 et 2,0 mL. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
9. Lorsqu'on continue d'ajouter de la soude, quelle réaction se produit ? Calculer sa constante d'équilibre.
10. Cette réaction est quantitative, mais le "saut" de pH ne se voit pas, pourquoi ?

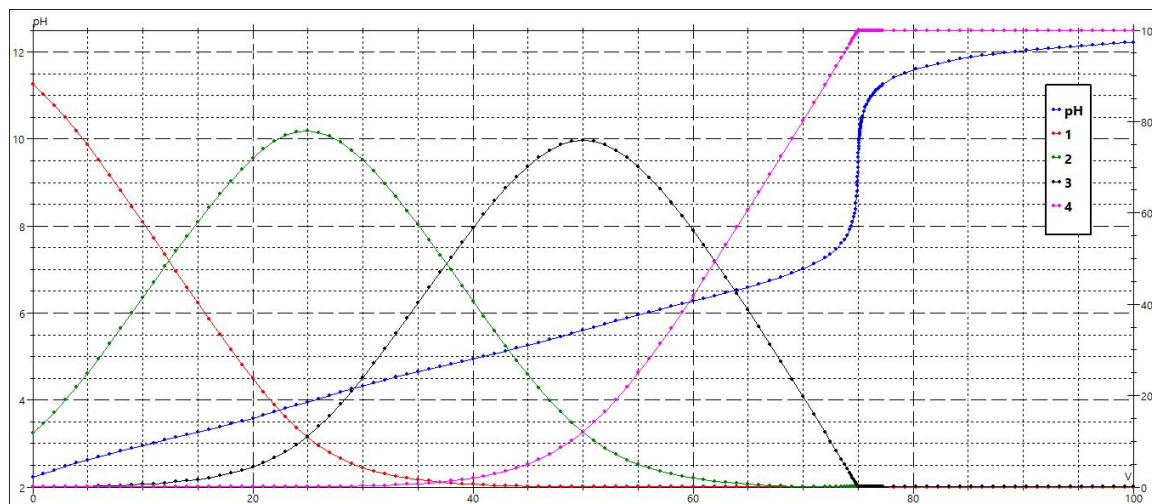
### 2 Mélange d'acides et de bases, réaction prépondérante

On mélange 10,0 mL d'une solution d'acide éthanóïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (noté  $\text{AcOH}$ ) et 6,0 mL d'une solution de nitrite de sodium  $\text{NaNO}_2$ , toutes les deux à la concentration  $c_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . **Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.**

Données à 298 K :  $pK_{A2}(\text{AcOH}/\text{AcO}^-) = 4,8$  ;  $pK_{A1}(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$ .

### 3 Titrage de l'acide citrique

La limonade est une boisson contenant un acidifiant désigné par le code alimentaire européen E 330 : il s'agit de l'acide citrique qui sera désigné sous la forme  $\text{H}_3\text{A}$ . Pour doser l'acide citrique de la limonade, le mode opératoire suivant est utilisé : à l'aide d'une trompe à eau, dégazer environ 80 mL de limonade en créant une dépression au-dessus du liquide constamment agité, pendant une dizaine de minutes. Prélever alors exactement  $V_0 = 50,0 \text{ mL}$  de limonade, les verser dans un erlenmeyer. Effectuer le dosage par la soude  $\text{NaOH}$  de concentration  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



Courbe de dosage de 50 mL d'une solution d'acide citrique à  $5,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par une solution de soude à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Les diagrammes de distribution des différentes espèces ( $\text{H}_3\text{A}$ ,  $\text{H}_2\text{A}^-$ ,  $\text{HA}^{2-}$  et  $\text{A}^{3-}$ ) sont également représentées.

1. À quoi sert le dégazage ?
2. Quel matériel faut-il utiliser pour prélever exactement 50 mL de limonade ?
3. Identifier les courbes 1 à 4.
4. Déterminer graphiquement les  $\text{p}K_A$  des différents couples.
5. Donner la (les) réaction(s) de dosage.
6. Expliquer pourquoi il n'y a qu'un seul saut de pH.
7. Lors du dosage des 50,0 mL de limonade par de la soude décimolaire (à  $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), on trouve un **volume équivalent**  $V_e = 12,0 \text{ mL}$ . C'est le volume de soude versé pour observer l'**équivalence**. Écrire la condition réalisée à l'équivalence et en déduire la concentration de l'acide citrique dans la limonade.