

## LES RECTIONS ACIDO-BASIQUES

### Exercice n°1

On donne les constantes d'acidité respectives de l'acide Maléique  $\text{HOOC-CH=CH-COOH}$  (Noté  $\text{H}_2\text{A}$ ):  $\text{pK}_{\text{A}1} = 2$  et  $\text{pK}_{\text{A}2} = 6.3$ .

1°) L'ion  $\text{HA}^-$  apparaît dans une réaction faisant intervenir  $\text{H}_2\text{A}$  et  $\text{A}^{2-}$  comme produits.

- Ecrire cette réaction.
- Calculer sa constante d'équilibre.
- Comment qualifier l'ion  $\text{HA}^-$  ?

2°) Sur un axe gradué en pH, indiquer les domaines de prédominance des différentes espèces.

3°) Pour une solution de concentration initiale  $C_0$  en  $\text{H}_2\text{A}$ , exprimer en fonction de  $h$ ,  $\text{K}_{\text{A}1}$  et  $\text{K}_{\text{A}2}$  les rapports

$$\alpha_0 = [\text{A}^{2-}]/C_0; \alpha_1 = [\text{HA}^-]/C_0; \alpha_2 = [\text{H}_2\text{A}]/C_0.$$

Tracer sur le même graphe les courbes  $\alpha_i = f(\text{pH})$  ( On choisira  $\alpha_i = 10^{-3}$  comme limite d'existence d'une espèce).

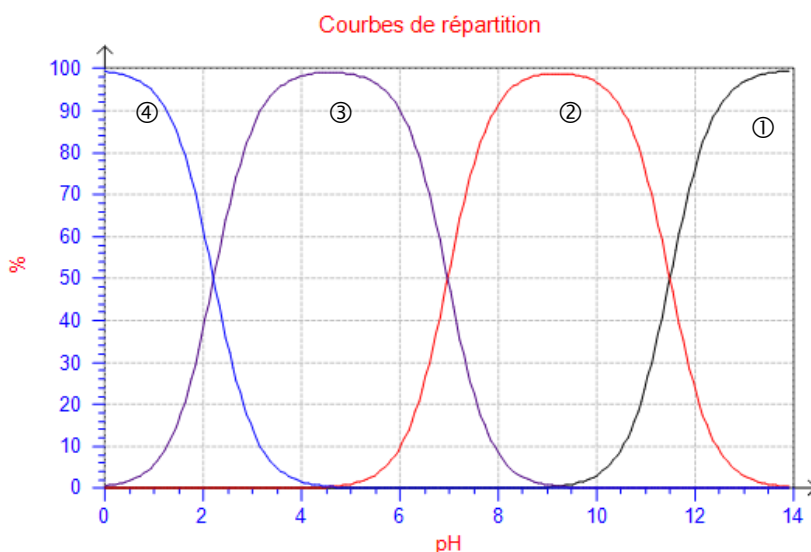
4°) Que remarque-t-on pour  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{A}1}$  et  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{A}2}$ .

### Exercice n°2

Les courbes fournies en annexe correspondent aux pourcentages de  $\text{AsO}_4^{3-}$  (1),  $\text{HAsO}_4^{2-}$  (2),  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (3),  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (4) en fonction du pH.

A l'aide de ce diagramme déterminer les grandeurs suivantes :

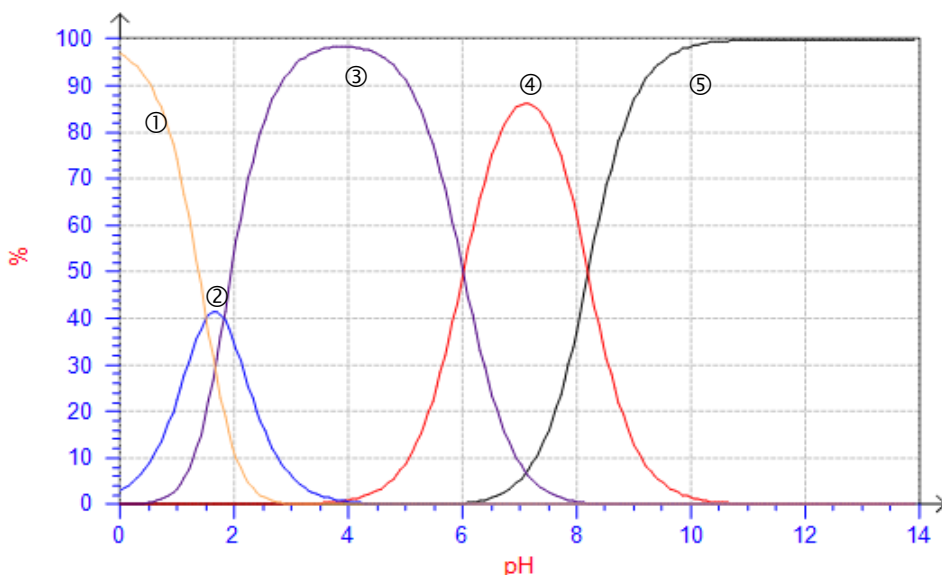
- Les valeurs des  $\text{pK}_{\text{A}}$  des couples acido-basiques.
- Pour  $\text{pH} = 2.3$  le pourcentage en  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  est 43.5% et celui de  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  est de 56.5%. Retrouver la valeur du  $\text{pK}_{\text{A}1}$ .
- Représenter le diagramme de prédominance de ce triacide.



### Exercice n°3

L'acide diphosphorique  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  est un tétraacide dont les valeurs des constantes d'acidité relatives à l'eau à 298 K sont :  $\text{pK}_{\text{A}1} = 1.5$  ;  $\text{pK}_{\text{A}2} = 1.8$  ;  $\text{pK}_{\text{A}3} = 6.0$  et  $\text{pK}_{\text{A}4} = 8.2$

- Tracer le diagramme de prédominance simple des espèces acido-basiques issues de l'acide diphosphorique.
- Tracer le diagramme de prédominance pour lequel on néglige une espèce face à une autre si leurs concentrations diffèrent d'un facteur 10. Que peut-on dire du cas du triacide ?
- Le diagramme de répartition des espèces acido-basiques a été calculé par un logiciel de simulation. Il est présenté.



- Attribuer à chaque courbe la concentration qu'elle représente.
- Retrouver vos conclusions de la question précédente grâce à ce diagramme.
- Existe-t-il un pH pour lequel le milieu contient presque quantitativement l'ion dihydrogéné-diphosphate  $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$  ?
- Existe-t-il un pH pour lequel le milieu contient presque quantitativement l'ion hydrogéné-diphosphate  $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$  ?

#### Exercice n°4

Un bécher est rempli à partir de quatre volumes identiques  $v_0 = 25\text{ml}$  d'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , de benzoate de sodium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^- + \text{Na}^+$ ) et d'éthanoate de sodium ( $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Na}^+$ ), toutes de concentration  $C_0 = 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$ .

données :  $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$  et  $\text{pK}_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 8$ .

1. Sur une échelle des pH, faire apparaître les espèces en solution.
2. Ecrire la réaction dont la constante d'équilibre est supérieure à 1.
3. Calculer la constante de l'équilibre précédent.
4. Prédire dans quel sens évolue le système.
5. Déterminer l'avancement volumique  $x$  de la réaction en supposant la réaction totale.
6. Déterminer l'avancement volumique  $x$  de la réaction sans faire l'hypothèse que la réaction est totale. Comparer avec le résultat de la question précédente.
7. Calculer le pH de la solution.

#### Exercice n°5

Étudions le titrage d'un volume  $V_A = 10\text{ml}$  de  $\text{H}_2\text{Gly}^+$  de concentration  $C_A$  inconnue mais voisine de  $0,1\text{mol.L}^{-1}$  par de la soude de concentration  $C_B = 0,1\text{mol.L}^{-1}$ .

1. Sur le graphique, écrire les réactions de dosage successives. Préciser leurs constantes.
2. Déterminer le volume de soude versée à l'équivalence et calculer  $C_A$ .
3. Déterminer le pH de la solution initiale.

