

TD n°2 Chimie: Acides et bases - Réaction acide-base

EXERCICE N°1: Prévision des réactions acido-basiques

On fournit les pK_a de quatre couples acido-basiques:

	H_2CO_2/HCO_2^-	$H_3AsO_4/H_2AsO_4^-$	$HClO/ClO^-$	HBO_2/BO_2^-
pK_a	$pK_{a1} = 3,7$	$pK_{a2} = 2,2$	$pK_{a3} = 7,5$	$pK_{a4} = 9,2$

- Tracer un diagramme de prédominance de ces différentes espèces acido-basiques.
- Écrire l'équation bilan et déterminer la constante d'équilibre de la réaction de:
 - l'ion formiate HCO_2^- avec l'acide hypochloreux $HClO$.
 - l'acide arsénique H_3AsO_4 avec l'ion borate BO_2^- .
 - l'acide arsénique H_3AsO_4 avec l'ion formiate HCO_2^- .

EXERCICE N°2: Diagrammes de prédominance et de distribution de

l'acide phosphorique

L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide dont les valeurs de pK_a sont $pK_1 = 2,2$, $pK_2 = 7,2$, et $pK_3 = 12,3$. On le notera H_3B .

- Construire le diagramme de prédominance des espèces phosphorées dissoutes en solution (en fonction du pH).
- Déterminer les expressions des concentrations C_1 , C_2 , C_3 , et C_4 respectivement en espèces H_3B , H_2B^- , HB^{2-} , et B^{3-} en fonction du pH et de la concentration totale C en espèces phosphorées.
- Tracer alors la courbe de distribution (appelée aussi diagramme de distribution) des espèces phosphorées; expliquer comment retrouver graphiquement les valeurs des différents pK_a .

- Compléter le code python suivant permettant ce tracé:

Listing 1: Diagramme de distribution de l'acide phosphorique

```

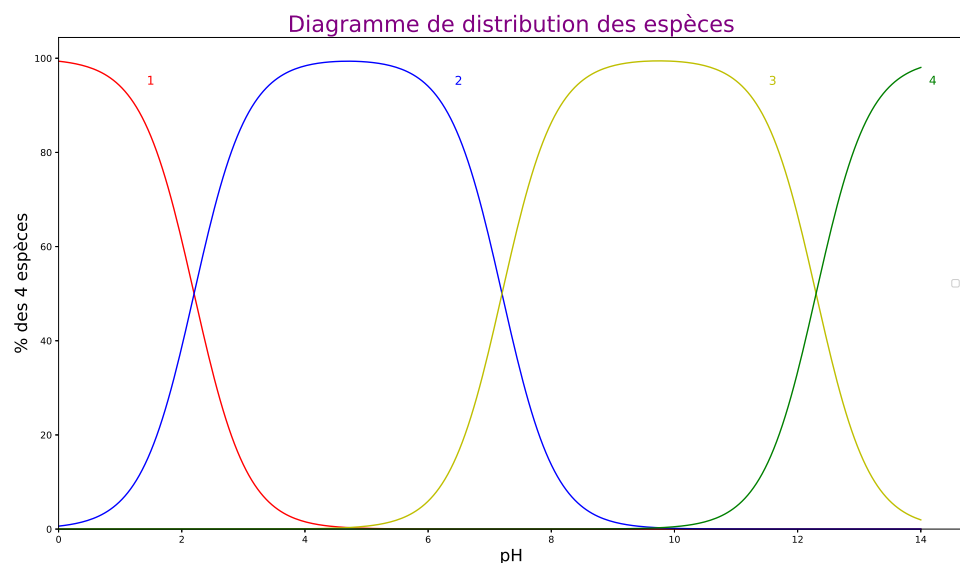
1 from matplotlib import pyplot as plt
2 import numpy as np
3 K1,K2,K3=10**(-2.2),10**(-7.2),10**(-12.3)
4 C=0.1
5 pH=np.linspace(0,14,300)
6 h=10**(-pH)
7
8 C1= # à compléter
9 C2= # à compléter
10 C3= # à compléter
11 C4= # à compléter
12
13 plt.plot(pH,100*C1/C, 'r')
14 plt.plot(pH,100*C2/C, 'b')
15 plt.plot(pH,100*C3/C, 'y')
16 plt.plot(pH,100*C4/C, 'g')
17 plt.xlabel("pH")
18 plt.ylabel("%_des_4_especes")
19 plt.ylim(0)
20 plt.xlim(0)
21 plt.legend(loc="center_right")
22 plt.title("Diagramme_de_distribution_des_especes", color="Purple",
23           , fontsize=18)
24 plt.show()
```

- On prépare une solution de NaH_2PO_4 de concentration $C = 5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-2}$. Celle-ci possède un pH de 4,7. Déterminer la concentration des différentes espèces et les classer selon leur importance relatives dans la solution.

EXERCICE N°3:

Exploitation du diagramme de distribution de l'acide phosphorique

On considère comme dans l'exercice précédent l'acide phosphorique H_3PO_4 . On donne ci-dessous son diagramme de distribution en fonction du pH :



1. Identifier chacune des courbes du diagramme (et retrouver comme dans l'exercice précédent les valeurs des constantes pK_a relatives aux trois couples acide-base mis en jeu.)
2. Déterminer les domaines de pH pour lesquels: $\%H_3PO_4 = 90\%$, puis $\%HPO_4^{2-} = 90\%$.
3. Quelle est la composition d'un mélange obtenu par addition d'un volume $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution commerciale d'acide phosphorique dans de l'eau distillée de manière à obtenir un volume $V = 2 \text{ L}$ de solution lorsque le pH du mélange est $pH = 3,0$?

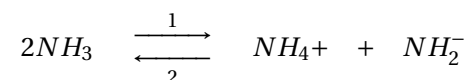
Données:

- densité de la solution commerciale d'acide phosphorique: $d = 1,71$
- Teneur massique d'acide phosphorique de la solution commerciale $P = 85 \%$.
- masse volumique de l'eau $\rho(H_2O) = 1,0 \text{ g.cm}^{-3}$
- Masse molaire moléculaire de l'acide phosphorique $M = 98,0 \text{ g.mol}^{-1}$

EXERCICE N°4:

Définition du pH dans un autre solvant

La réaction d'autoprotolyse de l'ammoniac liquide est:



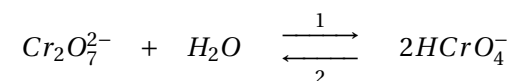
1. Donner les couples dans lesquels intervient l'ammoniac NH_3 . Comment se nomme une telle espèce?
2. Proposer une définition du pH dans l'ammoniac en tant que solvant.

EXERCICE N°5:

Autour du dichromate: oxydant mais aussi acide

1. Montrer que l'ion dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ est l'acide conjugué de l'ion chromate CrO_4^{2-} .
2. Déterminer la valeur de son pK_a .
3. Ecrire l'équation de la réaction entre les ions dichromate et les ions hydroxyde OH^- , et calculer la constante d'équilibre associée.

Données: $pK_a(HCrO_4^-/CrO_4^{2-}) = 5,9$; la réaction des ions dichromates avec l'eau est:



et sa constante d'équilibre à 298 K est $K^0 = 1,0 \cdot 10^{-1,6}$

EXERCICE N°6: Mise en solution d'un sel d'amphotère

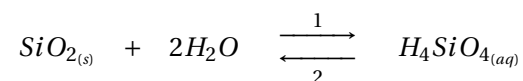
On introduit 10^{-2} mol d'hydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 qui se présente sous la forme d'une poudre (composé solide) dans un litre d'eau. Ce solide se dissout intégralement en solution.

1. Rappeler ce qu'est une espèce amphotère. Quelle ion possède ici cette propriété?
2. Déterminer la réaction qui se produit entre l'acide le plus fort et la base la plus forte. Déterminer l'expression et la valeur de sa constante d'équilibre.
3. Déterminer la composition complète du système à l'équilibre et le pH de la solution obtenue. Vérifier que $pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$.

Données: $pK_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,3$ et $pK_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

EXERCICE N°7: Mise en solution de la silice

On s'intéresse à la dissolution de la silice amorphe $\text{SiO}_{2(s)}$. La solubilité de cette silice dans l'eau est caractérisée par la réaction suivante où l'on retrouve alors la forme dissoute de la silice ($\text{H}_4\text{SiO}_{4(aq)}$):



La constante d'équilibre de cette réaction à 25°C est $K^0(298 \text{ K}) = 10^{-2,7}$.

1. Calculer, à l'équilibre à 298 K , la concentration en silice dissoute.
2. Déterminer la masse maximale de silice pure amorphe que l'on peut dissoudre dans un volume de 1 L d'eau pure. La silice dissoute est un diacide dont les constantes pK_a successives sont $pK_{a1} = 9,5$ et $K_{a2} = 12,6$.
3. Le pH des eaux naturelles est compris entre 7 et 8. Quelle est la forme prédominante de la silice dissoute?

4. Ecrire l'équation bilan de la réaction de dissolution de la silice dans une eau dont le pH est compris entre 10 et 12. Calculer la constante de réaction.
5. Même question pour un pH compris entre 13 et 14.

Données: masse molaire de la silice amorphe $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$