

TD04 – Réaction acide-base

Exercice 1 – Dissociation d'un acide faible

L'acide formique de formule HCO_2H (noté AH) est un monoacide faible de pK_a égal à 3,8.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution.
2. Calculer le taux de dissociation α de l'acide d'une solution aqueuse d'acide formique dont la concentration initiale est égale à $c_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
3. Quelle est la valeur du pH lue sur un pH-mètre trempé dans la solution précédente ?

Exercice 2 – État d'équilibre d'une base faible

L'ion phosphate PO_4^{3-} est une base faible, elle est introduite en solution aqueuse sous forme de phosphate de sodium de concentration initiale $c_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On indique que l'ion phosphate intervient dans le couple acide-base $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$, de pK_a égal à 12,3.

Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.

Exercice 3 – État d'équilibre d'un ampholyte

La glycine est un acide aminé noté AH. Il participe à deux couples acido-basiques : AH_2^+/AH de $pK_{a1} = 2,3$ et AH/A^- de $pK_{a2} = 9,6$.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution.
2. Déterminer l'état d'équilibre d'une solution aqueuse dans laquelle la glycine est introduite à la concentration initiale $c_0 = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 4 – Réaction prépondérante

On prépare une solution aqueuse décimolaire de NH_4^+ et de PO_4^{3-} .

1. Écrire les diagrammes de prédominance.
2. Quelle devrait-être la réaction prépondérante ?
3. Calculer sa constante de réaction. En déduire les différentes concentrations à l'équilibre.
4. Calculer le pH final. L'hypothèse sur la réaction prépondérante était-elle valable ?

Données : $pK_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1$; $pK_{a2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$; $pK_{a3}(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,1$; $pK_{a4}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

Exercice 5 – Propriétés acido-basiques de la silice

La silice pure $\text{SiO}_2(\text{s})$ se dissout dans l'eau selon l'équilibre suivant :



La forme dissoute de la silice $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ est associée aux constantes successives d'acidité $K_{a,1} = 10^{-9,5}$ et $K_{a,2} = 10^{-12,6}$.

1. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques de la silice dissoute.
2. Sachant que le pH des eaux naturelles est généralement compris entre 7 et 8, quelle est la forme prédominante en solution de la silice ?
3. Pour une eau dont le pH est compris entre 10 et 12, écrire l'équation bilan de dissolution de la silice en milieu basique. Exprimer la constante K'_1 de cet équilibre en fonction de K , $K_{a,1}$ et K_e . Faire l'application numérique.
4. Pour une eau dont le pH est compris entre 13 et 14, écrire l'équation bilan de dissolution de la silice en milieu basique. Exprimer la constante K'_2 de cet équilibre en fonction de K , $K_{a,1}$, $K_{a,2}$ et K_e . Faire l'application numérique.

Exercice 6 – Traitement d'un effluent gazeux

Pour réduire la teneur en phosphore dans les eaux à la sortie des stations d'épuration, on fait réagir les ions phosphate selon l'équation :



1. Représenter le diagramme de prédominance des diverses formes acido-basiques du phosphore en phase aqueuse en fonction du pH.
2. Représenter le domaine de prédominance des diverses formes acido-basiques de l'azote en phase aqueuse en fonction du pH.
3. Les ions PO_4^{3-} et NH_4^+ peuvent-ils coexister ? Justifier. Écrire l'équation de la réaction que l'on pourrait envisager entre ces ions et calculer sa constante d'équilibre.

En réalité, cette réaction n'est pas observée ; nous allons montrer que les deux ions réagissent selon l'équation 1.

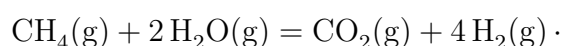
Un effluent aqueux en sortie de la station d'épuration contient une concentration totale $c_P = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'espèces phosphorées et une concentration totale $c_N = 15 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en espèces azotées. Le pH est maintenu égal à num9,5.

4. Calculer la concentration molaire en ion PO_4^{3-} dans l'effluent.
5. Calculer la concentration molaire en ion NH_4^+ dans l'effluent.
6. On introduit dans un volume 5 m^3 d'effluent une masse $m = 200 \text{ g}$ de chlorure de magnésium MgCl_2 , totalement soluble dans l'eau dans les conditions utilisées. La variation de volume liée à l'ajout du chlorure de magnésium est négligée. Dans quel sens évolue le système ? Ces conditions permettent-elles de réduire la teneur en phosphore de l'effluent ? Justifier.

Données : $M_{\text{MgCl}_2} = 95,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; constantes d'acidité pour H_3PO_4 : $pK_{a1} = 2,1$, $pK_{a2} = 7,2$, $pK_{a3} = 12,4$; $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

Exercice 7 – Élimination du dioxyde de carbone

La production la plus importante en tonnage de dihydrogène est issue du vaporefromage du méthane, décrit par l'équation de réaction suivante :



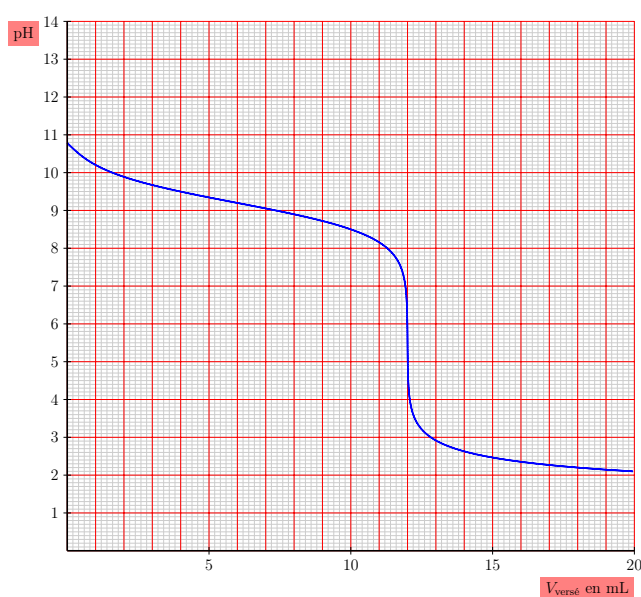
Pour isoler le dihydrogène, il faut éliminer le dioxyde de carbone du mélange gazeux. Une des techniques employées est d'absorber $\text{CO}_2(\text{g})$ par une solution aqueuse basique. La base employée est l'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$.

1. Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques du dioxyde de carbone.
2. Écrire l'équation de la réaction observée après dissolution du dioxyde de carbone dans la solution aqueuse d'ions carbonate. Justifier que cette réaction soit totale dans les conditions usuelles.
3. Dans quel domaine de pH se trouve le système en fin de réaction si les réactifs ont été introduits initialement en proportions stœchiométriques ?

Données : $pK_a(\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-) = 6,3$; $pK_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

Exercice 8 – Solutions d'ammoniaque

On se propose de déterminer la concentration d'une solution d'ammoniaque NH_3 par pH-métrie. Pour cela, on titre un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ de solution d'ammoniaque à la concentration C par une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $C_a = 4,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On suit l'évolution du pH en fonction du volume d'acide chlorhydrique versé V et on obtient la courbe représentée ci-dessous.



Données : $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

1. Quel est le matériel nécessaire pour réaliser le suivi pH-métrique de ce titrage ? Faire un schéma.
2. Écrire l'équation de la réaction support de titrage et calculer sa constante K .
3. En exploitant la courbe et en justifiant soigneusement, déterminer la concentration C de la solution aqueuse d'ammoniaque.
4. Expliquer comment retrouver la valeur du pK_a du couple dosé acide-base de l'espèce dosée.
5. Déterminer rapidement la composition ainsi que le pH de la solution contenue dans le bécher pour un volume d'acide chlorhydrique versé $V = 12 \text{ mL}$.

6. Quel est l'indicateur coloré le plus approprié pour repérer le point équivalent de ce titrage ? Justifier.

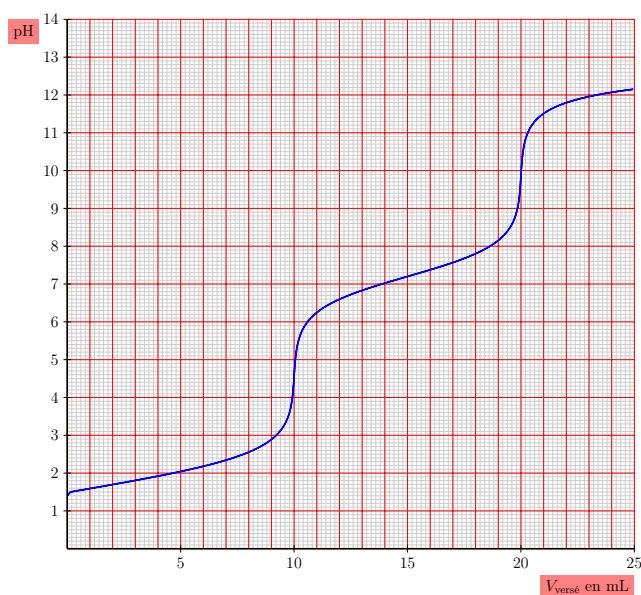
Les zones de virage de quelques indicateurs colorés sont données ci-dessous

Indicateur coloré	Zone de virage
rouge de méthyle	4,2 – 6,2
bleu de bromophénol	3,0 – 4,6
rouge de crésol	7,2 – 8,8

Exercice 9 – Titration d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre

Le dioxyde de soufre a un comportement de diacide dans l'eau. On considère, dans cette question, que les espèces contenant l'élément soufre présentes en solution aqueuse sont : $\text{SO}_2(\text{aq})$, $\text{HSO}_3^-(\text{aq})$, $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$.

On étudie le dosage de $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre, de concentration notée c_{SO_2} , par une solution aqueuse de soude ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) de concentration $c_B = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note V le volume de soude versé. La courbe de pH a été modélisée et représentée ci-dessous.

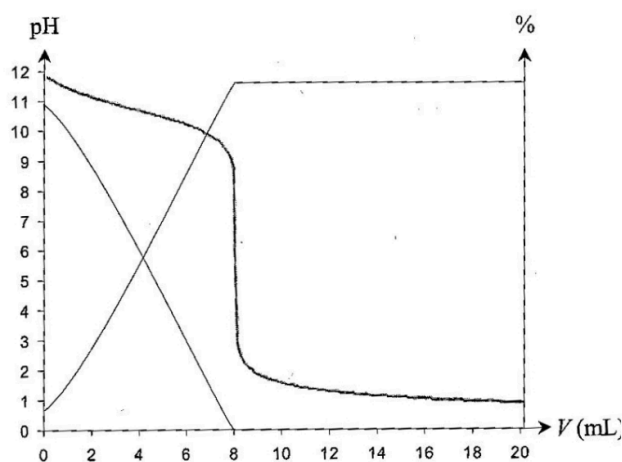


1. Écrire les équations des réactions ayant lieu au cours du dosage. Calculer les valeurs de leurs constantes thermodynamiques d'équilibre.
2. Pourquoi observe-t-on lors de ce dosage deux sauts de pH ? Calculer la valeur de la concentration en dioxyde de soufre c_{SO_2} .
3. Calculer la valeur du pH initial de la solution.

Données : $pK_{a1}(\text{SO}_2/\text{HSO}_3^-) = 1,8$; $pK_{a1}(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2$.

Exercice 10 – Titrage pH-métrique d'une amine

On veut déterminer par titrage la formule brute d'une amine $C_nH_{2n+1}NH_2$. Pour cela, on dissout une masse $m = 0,146\text{ g}$ dans 100 mL d'eau et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique ($H^+ + Cl^-$) de concentration molaire $c_A = 0,25\text{ mol} \cdot L^{-1}$. On donne ci-contre la courbe de titrage $pH = f(V)$ à laquelle sont superposées en traits fins deux courbes représentant les pourcentages respectifs des espèces $C_nH_{2n+1}NH_2$ et $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ en solution en fonction du volume V de la solution titrante versée.



Données :

- *Masses molaires* : $M_H = 1,0\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_C = 12\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M_N = 14\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 - *Zones de virage d'indicateurs colorés* : phénolphthaléine 8,2 à 10,0 ; bleu de bromothymol 6,0 à 7,6 ; vert malachite 0,2 à 1,8.
1. Attribuer les courbes de pourcentage aux deux espèces $C_nH_{2n+1}NH_2$ et $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ et déterminer le pK_a du couple.
 2. Écrire l'équation de la réaction. Calculer sa constante d'équilibre et justifier qu'elle peut servir de support de titrage.
 3. Justifier qualitativement l'allure de la courbe de pH, et en particulier l'existence du saut.
 4. Proposer un indicateur coloré adapté au repérage de l'équivalence.
 5. Déterminer la formule de l'amine.