

TD13 : Acides-bases, précipitation

Exercice 1 : ACIDE ÉTHANOÏQUE

Le pH d’une solution aqueuse d’acide éthanoïque CH_3COOH de concentration $c = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ est égal à 3,9.

1. L’acide éthanoïque est-il un acide fort ou faible ? Justifier.
2. Ecrire l’équation de la réaction de cet acide avec l’eau pour donner l’ion éthanolate CH_3COO^- .
3. Déterminer l’avancement volumique final de cette réaction, en déduire la constante d’acidité de l’acide éthanoïque.

Exercice 2 : INFLUENCE DE LA DILLUTION

On considère une solution d’acide fluorhydrique HF de $\text{p}K_A = 3,2$ de concentration $c_1 = 0,1 \text{ mol } \ell^{-1}$.

1. Écrire l’équation de réaction de HF avec l’eau.
2. Calculer le pH de la solution ci-dessus.
3. On dilue la solution précédente par un facteur 10. Calculer à nouveau son pH.
4. Comment la dilution influence-t-elle l’avancement de la réaction de l’acide fluorhydrique avec l’eau ?

Exercice 3 : DISSOLUTION DE L’ACIDE PROPANOÏQUE

On considère une solution d’acide propanoïque $\text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$ de concentration $C = 1 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$ et de $\text{p}K_A = 4,87$.

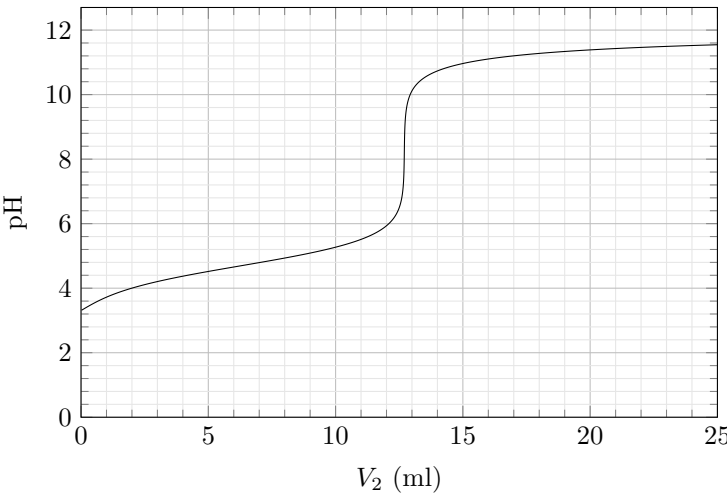
1. Exprimer l’avancement volumique final de sa réaction avec l’eau ainsi que le taux de dissociation. On pourra négliger l’autoprotolyse de l’eau.
2. En déduire le pH de la solution.

Exercice 4 : DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE

1. Tracer sur un même axe les diagrammes de prédominance des espèces acides et basiques des couples :
 - acide nitreux HNO_2 / ion nitrite NO_2^- , $\text{p}K_{A1} = 3,3$
 - ion méthylammonium CH_3NH_3^+ / méthylamine CH_3NH_2 , $\text{p}K_{A2} = 10,7$
2. On mélange un volume $V_1 = 50 \text{ ml}$ de solution d’acide nitreux de concentration $C_1 = 1 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$ avec un volume $V_2 = V_1$ de solution de méthylamine de même concentration $C_2 = C_1$.
 - (a) Les espèces chimiques mises en présence peuvent-elles être simultanément prédominantes ?
 - (b) Écrire l’équation de la réaction acido-basique associée à la transformation de ce système.
 - (c) Calculer la constante d’équilibre associée à cette réaction.
3. Établir un tableau d’avancement, puis calculer la valeur de l’avancement dans l’état final. La transformation est-elle totale ?

Exercice 5 : DOSAGE DU VINAIGRE

On se propose de doser par pH-métrie un vinaigre afin d’en déterminer la concentration en acide éthanoïque. Pour cela, on prépare $V = 100 \text{ ml}$ d’une solution diluée 10 fois du vinaigre. Puis on prélève un volume $V_1 = 10 \text{ ml}$ de la solution diluée que l’on verse dans un bécher, auquel on ajoute suffisamment d’eau distillée pour immerger correctement la cellule du pH-mètre. On réalise le dosage avec une solution d’hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $c_2 = 0,01 \text{ mol } \ell^{-1}$. Le pH est relevé en fonction du volume V_2 de solution d’hydroxyde de sodium et on obtient la courbe ci-dessous $\text{pH} = f(V_2)$. Toutes les solutions sont à 25°C .



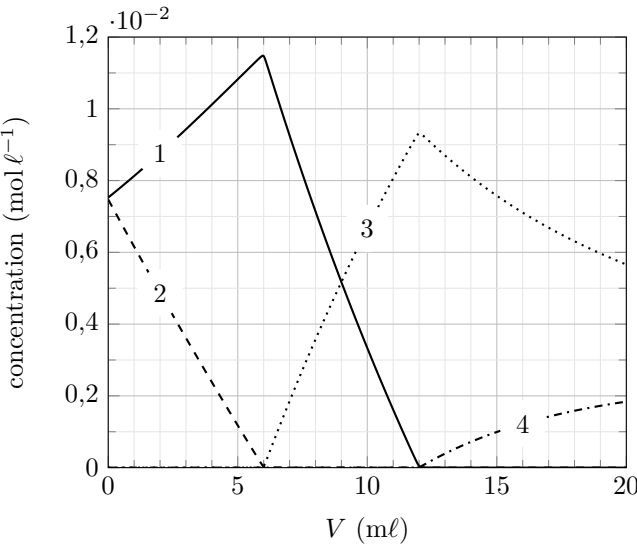
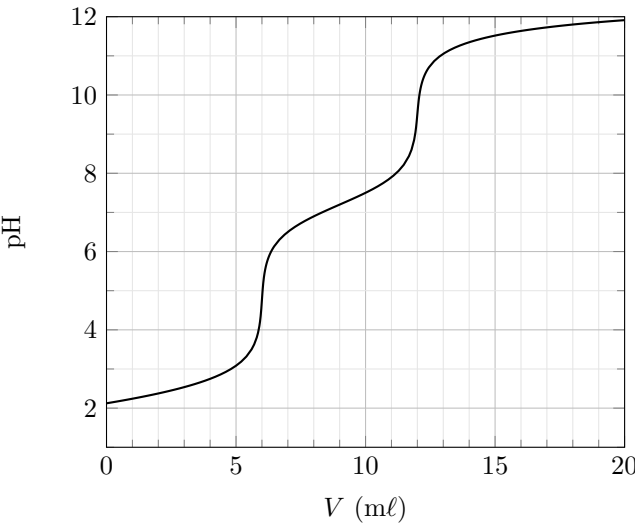
Données : pour le couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ à 25°C $\text{p}K_a = 4,8$ et $\text{p}K_e = 14$

1. Écrire l’équation chimique associée à la transformation chimique étudiée.
2. Exprimer le quotient Q_r de cette réaction. Quelle valeur particulière prend-il dans l’état d’équilibre du système ? Calculer cette valeur. Cette valeur dépend-elle de la composition initiale du système ?
3. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d’équivalence. En déduire la concentration c en acide éthanoïque du vinaigre.
4. On se place dans la situation où on a versé un volume d’hydroxyde de sodium représentant la moitié du volume versé à l’équivalence.
Quelles sont les quantités d’hydroxyde de sodium et d’acide éthanoïque introduites ? Déterminer la quantité d’ion éthanolate alors formés, ainsi que la quantité d’acide éthanoïque restant dans le milieu réactionnel. En déduire la valeur du pH en ce point. Comparer la valeur du pH ainsi trouvée avec la valeur du pH lue sur la courbe de dosage. Commenter.

Exercice 6 : DOSAGE DE L’ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE

L’acide orthophosphorique H_3PO_4 est un triacide dont les $\text{p}K_a$ successifs sont : $\text{p}K_{a1} = 2,1$, $\text{p}K_{a2} = 7,2$, et $\text{p}K_{a3} = 12,7$. Pour titrer un volume $V_0 = 20 \text{ ml}$ d’une solution d’acide phosphorique on utilise de la soude à la concentration $c_1 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$.

1. Établir le diagramme de prédominance de H_3PO_4 .
2. Dans le graphique de gauche ci-dessous, on donne l’évolution du pH en fonction du volume de soude versée. Expliquer pourquoi on n’observe que deux sauts de pH alors que H_3PO_4 est un triacide.
3. Définir l’équivalence d’un titrage.
4. Déterminer la concentration en acide orthophosphorique de la solution.
5. Dans le graphique de droite on donne l’évolution des espèces H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} . Identifier les courbes.



Exercice 7 : DISSOLUTION DU PHOSPHATE DE CALCIUM

On introduit une masse $m = 8,0\text{ g}$ de phosphate de calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) solide dans un volume $V = 50,0\text{ ml}$ d’eau distillée. Après agitation, on obtient une solution saturée et il reste une masse $m' = 0,7\text{ g}$ de ce solide non dissout.

1. Écrire l’équation de dissolution du phosphate de calcium dans l’eau.
2. Déterminer la valeur de la constante de solubilité K_S du phosphate de calcium.

Exercice 8 : DISSOLUTION DU SEL DE CUISINE

Le produit de solubilité du NaCl dans l’eau vaut $K_s \simeq 39$ en déduire la masse maximale de sel de cuisine que l’on peut dissoudre dans 1 l d’eau. On donne $M_{\text{NaCl}} = 58,5\text{ g mol}^{-1}$

Exercice 9 : SOLUBILITÉ DU FLUORURE DE CALCIUM

On s’intéresse à la solubilité du fluorure de calcium CaF_2 . On donne $K_S(\text{CaF}_2) = 4,0 \times 10^{-11}$ et $\text{p}K_A(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$.

1. Déterminer la solubilité s_0 dans l’eau pure sans tenir compte du caractère basique des ions F^- .

À présent on tient compte du caractère basique de F^-

2. Donner la relation qui lie les concentrations de HF , F^- et H_3O^+ .
3. Exprimer la solubilité s de CaF_2 en fonction de $[\text{F}^-]$ et $[\text{HF}]$.
4. En déduire l’expression de $[\text{F}^-]$ puis celle de la solubilité s en fonction du pH.
5. Calculer la solubilité du fluorure de calcium à $\text{pH} = 2$.

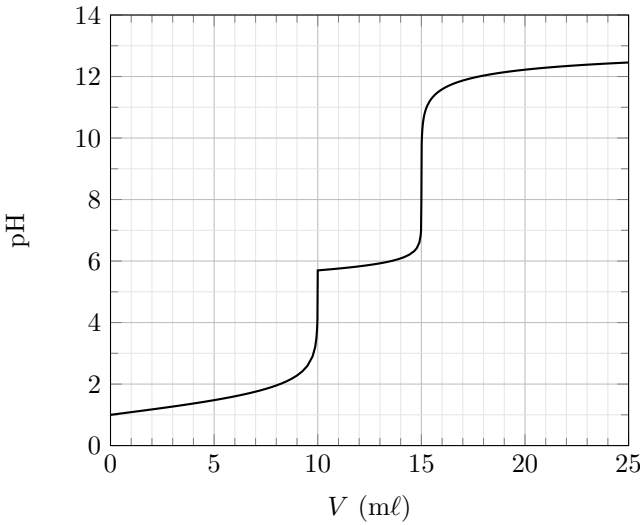
Exercice 10 : PRÉCIPITATION SÉLECTIVE DES IONS MANGANÈSE

On donne $\text{p}K_S(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 12,7$ et $\text{p}K'_S(\text{Mn}(\text{OH})_3) = 35,7$.

1. Déterminer la concentration des ions HO^- à partir de laquelle précipitent les ions Mn^{2+} d’une solution d’ions Mn^{2+} de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2}\text{ mol l}^{-1}$. En déduire le pH de précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ puis représenter le diagramme d’existence de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ en fonction du pH.
2. Déterminer la concentration des ions HO^- à partir de laquelle précipitent les ions Mn^{3+} d’une solution d’ions Mn^{3+} de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2}\text{ mol l}^{-1}$. En déduire le pH de précipitation de $\text{Mn}(\text{OH})_3$ puis représenter le diagramme d’existence de $\text{Mn}(\text{OH})_3$ en fonction du pH.
3. On dispose d’une solution contenant des ions Mn^{2+} et Mn^{3+} à la même concentration $c = 1,0 \times 10^{-2}\text{ mol l}^{-1}$. Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour précipiter 99,99 % des ions Mn^{3+} sans précipiter Mn^{2+} .

Exercice 11 : TITRAGE D’UN MÉLANGE D’ACIDE NITRIQUE ET DE NITRATE DE CUIVRE

On réalise le titrage pH-métrique de $V_0 = 10\text{ ml}$ d’une solution d’acide nitrique (H_3O^+ , NO_3^-) et de nitrate de cuivre(II) (Cu^{2+} , 2NO_3^-) par de la soude à la concentration $c = 0,1\text{ mol l}^{-1}$. On représente l’évolution du pH en fonction du volume V se soude versée ci-dessous. Les ions Cu^{2+} peuvent précipiter avec les ions HO^- pour donner $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$.



1. Écrire les deux réactions qui peuvent se produire au cours du titrage. Dans un premier temps, on considérera qu’elles sont toutes les deux totales.
2. Quelle est la réaction qui se produit en premier, justifier graphiquement.
3. Déterminer les concentrations c_1 de la solution initiale en acide nitrique et la concentration c_2 de la solution initiale en ions Cu^{2+} .
4. Retrouver à partir de la courbe, la valeur du produit de solubilité K_S de $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$.
5. Montrer que l’on pouvait bien considérer les deux réactions de titrage comme totales.