

Feuille d'exercices n°21 : Réactions acido-basiques

Exercice 1 : Dissociation de l'acide formique :

L'acide méthanoïque HCOOH (plus connu sous le nom d' « acide formique » car on le retrouve dans le dard et les piqures d'insectes, notamment des fourmis) est un monoacide faible de $\text{p}K_a = 3,8$.

- 1) Calculer le pH et le taux de dissociation α de l'acide dans une solution aqueuse d'acide formique dont la concentration initiale est égale à $c_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- 2) Même question pour une concentration initiale $c_0' = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Dans quel cas l'acide est-il le plus dissocié ?

Exercice 2 : Formes acido-basiques de l'acide tartrique :

L'acide tartrique est un diacide fréquemment rencontré dans de nombreuses denrées alimentaires d'origine végétale. On le notera H_2T dans cet exercice.

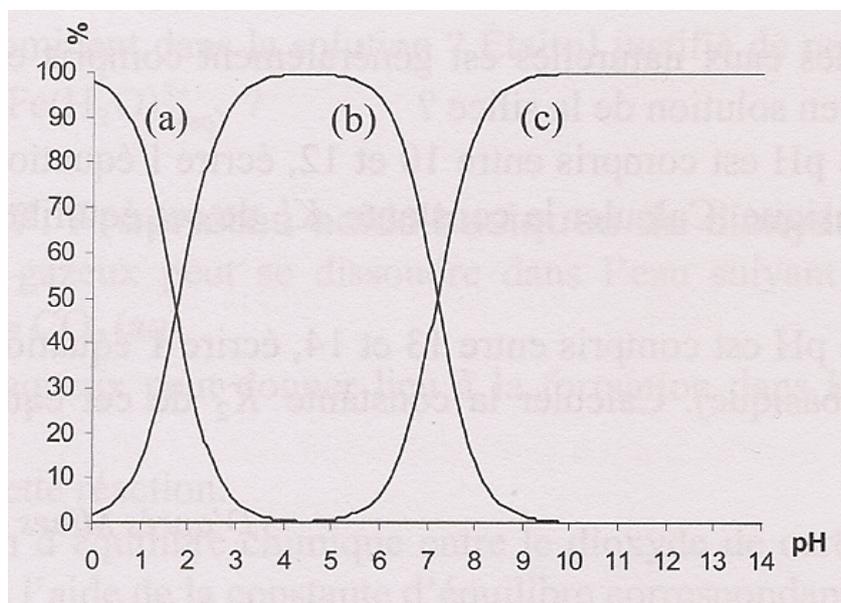
Une solution alimentaire contient 7,5% en masse d'acide tartrique, présent sous ses différentes formes acido-basiques. Le pH de la solution est voisin de 4.

- 1) Calculer la concentration molaire totale en acide tartrique de la solution.
- 2) Calculer la concentration molaire des différentes formes acido-basiques de l'acide tartrique dans la solution.

Données : $\text{p}K_{a,1}(\text{H}_2\text{T} / \text{HT}^-) = 3,0$; $\text{p}K_{a,2}(\text{HT}^- / \text{T}^{2-}) = 4,4$. La masse volumique de la solution est assimilée à celle de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \text{ kg.L}^{-1}$. Masse molaire de l'acide tartrique : $M_{\text{acide tartrique}} = 150,1 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 3 : Diagramme de distribution :

On donne ci-dessous le diagramme de distribution des espèces acido-basiques de l'acide sulfureux H_2SO_3 :



- 1) Attribuer les courbes (a), (b) et (c) aux espèces acido-basiques de l'acide sulfureux, en justifiant.
- 2) Déterminer les valeurs des constantes d'acidité successives des couples acido-basiques de l'acide sulfureux.
- 3) Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de l'acide sulfureux.
- 4) On considère une solution de $\text{pH} = 3$, telle que la concentration totale en espèces sulfurées soit égale à $c_t = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer, à l'aide du diagramme, les concentrations de chacune des espèces sulfurées dans la solution.

Exercice 4 : Couple acido-basique :

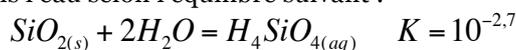
On étudie les propriétés acido-basiques des ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ et des ions chromate CrO_4^{2-} .

- 1) Montrer que le couple $\left(\frac{1}{2}Cr_2O_7^{2-}, CrO_4^{2-}\right)$ constitue un couple acide/base.
- 2) Déterminer la valeur de son pK_a .
- 3) Ecrire l'équation de la réaction entre les ions dichromate et les ions hydroxyde, et calculer la constante d'équilibre associée.

Données : $pK_a'(HCrO_4^-/CrO_4^{2-}) = 7,2$
 $Cr_2O_7^{2-} + H_2O_{(l)} = 2HCrO_4^-$: $K = 10^{-1,6}$

Exercice 5 : Propriétés acido-basiques de la silice :

La silice pure $SiO_{2(s)}$ se dissout dans l'eau selon l'équilibre suivant :



La forme dissoute de la silice $H_4SiO_{4(aq)}$ est associée aux constantes d'acidité suivantes : $K_{a,1} = 10^{-9,5}$ 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. Calculer la constante K_1' de cet équilibre en fonction de $K, K_{a,1}$ et K_e .
- 4) Pour une eau dont le pH est compris entre 13 et 14, écrire l'équation bilan de la dissolution de la silice (en milieu basique). Calculer la constante K_2' de cet équilibre en fonction de $K, K_{a,1}, K_{a,2}$ et K_e .

Exercice 6 : Détermination du pK_a d'un indicateur coloré :

1) Enoncer la loi de Beer-Lambert, en précisant la signification des différents termes. Quelles sont les conditions de validité de cette loi ?

2) A partir du spectre d'absorption de la forme acide HIn du bleu de bromothymol, on détermine la longueur d'onde correspondant à son maximum d'absorption : $\lambda_1 = 430$ nm. Quelle est la teinte d'une solution contenant uniquement HIn ?

3) On détermine de même la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de la forme basique In^- : $\lambda_2 = 620$ nm. Quelle est la teinte d'une solution contenant uniquement In^- ?

4) On mesure l'absorbance pour une longueur d'onde donnée de trois solutions contenant du BBT à une même concentration totale c :

- en milieu fortement acide on détermine : $A_1 = 0,196$
- en milieu fortement basique on détermine : $A_2 = 0,076$
- pour une solution S de pH = 7,10 : $A_S = 0,140$

a) Montrer que le rapport des concentrations en forme acide et basique dans la solution S peut s'écrire :

$$\frac{[In^-]_S}{[HIn]_S} = \frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2}$$

b) En déduire le pK_a du couple HIn/ In^- .

Exercice 7 : Propriétés acido-basiques du dioxyde de carbone :

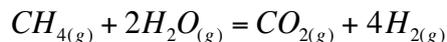
Le dioxyde de carbone gazeux peut se dissoudre dans l'eau suivant l'équation de réaction suivante :
 $CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$

Le dioxyde de carbone aqueux peut donner lieu à la formation dans l'eau d'ions hydrogénocarbonate $HCO_{3(aq)}^-$.

- 1) Ecrire l'équation de cette réaction.
- 2) Exprimer la condition d'équilibre chimique entre le dioxyde de carbone aqueux et les ions hydrogénocarbonate à l'aide de la constante d'équilibre correspondante.
- 3) A 25°C, cette constante d'équilibre est voisine de 10^{-6} . On a dissout 10^{-2} mol de dioxyde de carbone dans 1L d'eau distillée. Quel est le pH approximatif de cette solution ?

Exercice 8 : Elimination du dioxyde de carbone issu du vaporéformage :

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



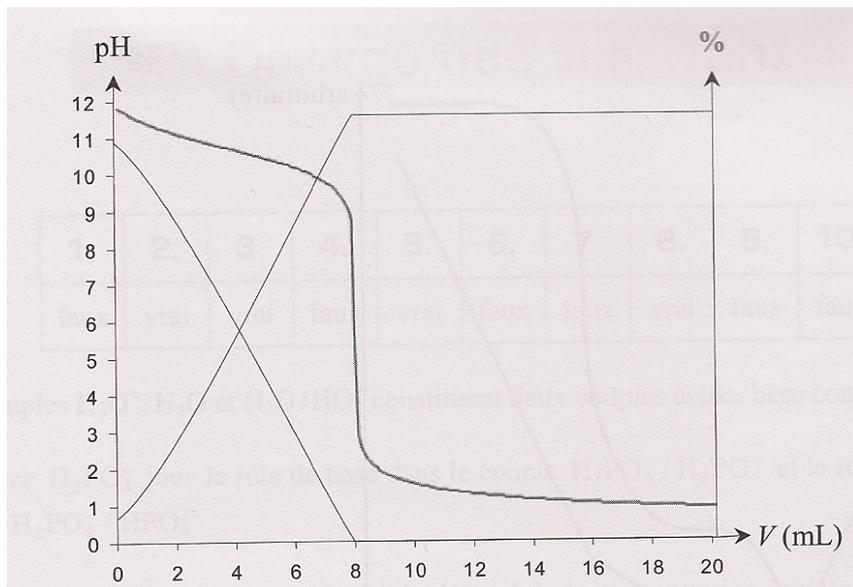
Pour isoler le dihydrogène, il faut éliminer le dioxyde de carbone du mélange gazeux. Une des solutions adoptées est d'absorber $CO_{2(g)}$ par une solution aqueuse basique. La base employée est l'ion carbonate $CO_{3(aq)}^{2-}$.

- 1) Ecrire l'équation de la réaction entre le dioxyde de carbone et les ions carbonate en solution aqueuse. Justifier que cette réaction soit totale dans les conditions usuelles.
- 2) Dans quel domaine de pH se trouve le système en fin de réaction si les réactifs ont été introduits initialement en proportions stœchiométriques ?

Données : $pK_a(CO_{2(aq)}/HCO_{3(aq)}^-) = 6,3$, $pK_a(HCO_{3(aq)}^-/CO_{3(aq)}^{2-}) = 10,3$.

Exercice 9 : Titrage pH-métrique :

On cherche à déterminer la formule d'une amine $C_nH_{2n+1}NH_2$. Pour cela, on dissout une masse $m = 0,146$ g dans 100 mL d'eau, et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+, Cl^-) de concentration molaire $c_a = 2,5 \cdot 10^{-1} mol \cdot L^{-1}$. On donne ci-dessous la courbe de titrage $pH = f(V)$, à laquelle on a superposé 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 de V, V étant le volume de solution titrante versée.



- 1) Attribuer les courbes de pourcentage aux deux espèces $C_nH_{2n+1}NH_2$ et $C_nH_{2n+1}NH_3^+$. Déterminer graphiquement le pK_a du couple, en justifiant.
- 2) Ecrire l'équation de la réaction de titrage. Calculer sa constante d'équilibre.
- 3) Déterminer la formule de l'amine.

Données : $M(H) = 1g.mol^{-1}$, $M(C) = 12g.mol^{-1}$, $M(N) = 14g.mol^{-1}$.

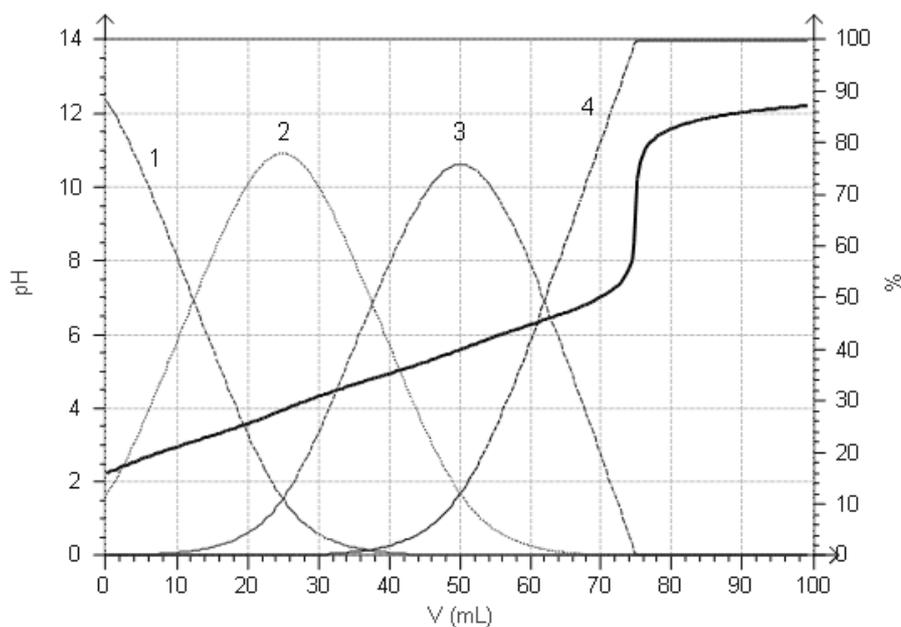
Exercice 10 : Dosage de l'acide citrique dans la limonade :

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 ici désigné sous la forme H_3A .

Pour doser l'acide citrique de la limonade, le mode opératoire suivant est utilisé : « A 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 50 mL de limonade, les verser dans un erlenmeyer. Effectuer le dosage par de la soude décimolaire ».

- 1) A quoi sert le dégazage ? Quel matériel faut-il utiliser pour prélever exactement 50 mL de limonade

La simulation du dosage de 50 mL d'acide citrique H_3A de concentration $5,0 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$ par de la soude décimolaire est représentée ci-dessous. Les diagrammes de distribution des différentes espèces (H_3A , H_2A^- , HA^{2-} et A^{3-}) y sont également représentés.



- 2) Identifier les courbes 1 à 4 et déterminer graphiquement les pK_a des différents couples.
- 3) Donner la (les) réaction(s) de dosage. Expliquer pourquoi il n'y a qu'un seul saut de pH.

Lors du dosage des 50 mL de limonade par de la soude décimolaire, on trouve un volume équivalent $v_e = 12$ mL.

- 4) Ecrire la condition réalisée à l'équivalence et en déduire la concentration de l'acide citrique dans la limonade.

Exercice 11 : pH d'une solution d'ammoniac :

On introduit dans 1L d'eau 0,1 mol d'ammoniac NH_3 . L'ammoniac est une base faible, son acide conjugué est l'ammonium NH_4^+ et le pK_a du couple est de 9,2.

Déterminer la composition du système à l'équilibre, ainsi que son pH.