

## TD Equilibres acido-basiques

La température sera supposée égale à 25°C ( $pK_e = 14$ )

### Exercice 1 : Couples acide-base

1) Justifier le caractère acide des espèces suivantes, écrire les couples acide-base auxquels elles appartiennent et le schéma formel de transfert de protons :

-a-  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ , -b-  $\text{SO}_2, \text{H}_2\text{O}$ , -c-  $\text{Fe}^{3+}, \text{H}_2\text{O}$

2) Même question pour les espèces basiques suivantes :

-d-  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ , -e-  $\text{SO}_3^{2-}$ , -f-  $\text{ZnO}_2^{2-}$

3) On donne les  $pK_{A_i}$  des couples ci-contre :  $pK_{A_a}=4,2$  ;  $pK_{A_b}=1,8$  ;  $pK_{A_c}=3,1$  ;  $pK_{A_d}=1,2$  ;  $pK_{A_e}=7,1$  ;  $pK_{A_f}=12,7$   
Quel est l'acide le plus fort ? le plus faible ? la base la plus forte ? la plus faible ? Des espèces amphotères apparaissent-elles ? lesquelles ?

### Exercice 2 : Diagramme de distribution

**On peut pour toute valeur du pH de la solution, obtenir le pourcentage des espèces acide et basique, d'un couple donné, présentes dans la solution.** Le pH, qui dépend de toutes les espèces présentes en solution est considéré comme variable. Il suffit d'écrire les relations traduisant :

- la conservation de la matière pour le (ou les, dans le cas d'un polyacide) couple(s) étudié(s).
- les expressions des constantes d'acidité  $K_{A_i}$

1) Soit une solution aqueuse obtenue en dissolvant le **monoacide AH** de constante d'acidité  $K_A$ , à la concentration initiale  $c_0$ . Le pH de la solution dépend de l'ensemble des espèces présentes dans la solution, il constitue la variable. Dans la solution l'acide AH se répartit entre les espèces AH et  $A^-$ .

Exprimer en fonction de  $K_A$  et de  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$  les rapports :  $\alpha_1 = [\text{AH}]/c_0$  et  $\alpha_2 = [A^-]/c_0$ .

Application : tracer le diagramme de distribution de l'acide acétique  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  :  $pK_A = 4,8$ .

2) Même question dans le cas d'un **diacide AH<sub>2</sub>** de constantes d'acidité  $K_{A_1}$ ,  $K_{A_2}$  ( $K_{A_1} > K_{A_2}$ ). Exprimer en fonction de  $K_{A_1}$ ,  $K_{A_2}$  et  $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$  les rapports  $\alpha_1 = [\text{AH}_2]/c_0$ ,  $\alpha_2 = [\text{AH}^-]/c_0$  et  $\alpha_3 = [A^{2-}]/c_0$ ,  $c_0$  désignant la concentration totale en radical A initialement introduit dans la solution.

Application : tracer le diagramme de distribution de l'acide malonique ( $pK_{A_1} = 2,8$  et  $pK_{A_2} = 5,8$ ).

3) L'acide phosphorique, de formule  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , est un **triacide AH<sub>3</sub>**. Le document joint donne son diagramme de distribution en fonction du pH. Les courbes tracées représentent le rapport des concentrations de chacune des espèces X contenant A sur la concentration totale,  $c_0$ , des espèces contenant A.

a. Identifier chacune des courbes.

b. En déduire les constantes  $pK_{A_i}$  et les  $K_{A_i}$  relatives aux trois couples mis en jeu.

c. Déterminer les domaines de pH tels que c1-  $[\text{H}_3\text{PO}_4]/c_0 \geq 0,9$     c2-  $[\text{HPO}_4^{2-}]/c_0 \geq 0,9$

d. Une solution de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  à  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  a un pH de 4,7. Déterminer la concentration des différentes espèces en solution. Commentaire.

### Exercice 3 : Estimation de pH de solutions simples

**Déterminer le pH à l'équilibre des solutions aqueuses suivantes :**

- Monoacide fort : on introduit 1,0 mmol de chlorure d'hydrogène HCl dans 100 mL d'eau
- Monoacide faible : on introduit 0,10 mol d'acide méthanoïque HCOOH dans 1,0 L d'eau
- Base forte : solution d'hydroxyde de sodium (soude) à  $1,0 \cdot 10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>
- Ampholyte : solution de NaHCO<sub>3</sub> à 0,10 mol.L<sup>-1</sup>
- Polyacide : solution d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (acide fort) à  $1,00 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>
- Acide et base conjuguée : mélange d'ammoniac à  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> et de chlorure d'ammonium à  $2,0 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>

**Données :**  $pK_A(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,7$  ;  $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$  ;  $pK_A(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 1,9$  ; diacide CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O  $pK_{A1} = 6,3$  et  $pK_{A2} = 10,4$ .

### Exercice 4 : Etude d'un mélange

- Donner le diagramme de prédominance et de majorité du diacide CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O.
- Une solution contient par litre :  $1,0 \cdot 10^{-2}$  mol de HCl,  $2,0 \cdot 10^{-2}$  mole de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et  $3,0 \cdot 10^{-2}$  mole de NaHCO<sub>3</sub>.  
En travaillant avec les réactions prépondérantes, déterminer la valeur du pH et la composition de la solution à l'équilibre.

### Exercice 5 : Composition d'une solution

On introduit dans 100 mL d'eau 1,0 mmole de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S.

- Définir les domaines de prédominance des différentes espèces. Les ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et S<sup>2-</sup> peuvent-ils coexister ?
- On mesure à l'équilibre un pH de 9,2.

En travaillant avec les réactions prépondérantes, justifier la valeur du pH à l'équilibre.

**Données :**  $pK_{A1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$  et  $pK_{A2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13$

### Exercice 6 : Equilibres acido-basiques

On dissout dans de l'eau distillée une masse  $m = 0,25$  g de benzoate de sodium C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>Na (électrolyte fort) et un volume  $V_0 = 10,0$  mL d'une solution S d'acide formique, HCO<sub>2</sub>H, à  $c = 0,10$  mol.L<sup>-1</sup>. Le volume total de la solution S obtenue est  $V = 100,0$  mL.

- Tracer un diagramme de prédominance vertical des espèces mises en jeu.
- Ecrire l'équation bilan de la réaction prépondérante, calculer sa constante d'équilibre et faire un premier bilan.
- Ecrire l'équation bilan de toutes les autres réactions pouvant se produire, calculer leur constante d'équilibre et conclure.
- Déterminer la composition finale du système ; en déduire une valeur approchée du pH.
- Comment a-t-on pu préparer un volume  $V_S = 1,000$  L de solution S à partir d'une solution commerciale d'acide formique de densité  $d = 1,18$  et comportant  $P = 80\%$  en masse d'acide formique.

**Données :** masse volumique de l'eau  $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1,00$  kg.L<sup>-1</sup>

Masses molaires atomiques (en g.mol<sup>-1</sup>) : H : 1,0 C : 12 O : 16 Na : 23

$pK_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) = pK_{A1} = 4,2$

$pK_A(\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = pK_{A2} = 3,7$