

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- HC_2O_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- HC_2O_4^- , -e- SO_3^{2-} , -f- 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 AH₂** 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 H_3PO_4 , est un **triacide AH₃**. 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 NaH_2PO_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 $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- Ampholyte : solution de NaHCO_3 à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$
- Polyacide : solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (acide fort) à $1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
- Acide et base conjuguée : mélange d'ammoniac à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et de chlorure d'ammonium à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

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 $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ $pK_{A1} = 6,3$ et $pK_{A2} = 10,4$.

Exercice 4 : Etude d'un mélange

- Donner le diagramme de prédominance et de majorité du diacide $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$.
- Une solution contient par litre : $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de HCl, $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mole}$ de Na_2CO_3 et $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mole}$ de NaHCO_3 .
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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

- Définir les domaines de prédominance des différentes espèces. Les ions NH_4^+ et S^{2-} 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 $m = 0,25 \text{ g}$ de benzoate de sodium $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na}$ (électrolyte fort) et un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution S d'acide formique, HCO_2H , à $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Le volume total de la solution S obtenue est $V = 100,0 \text{ mL}$.

- 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 $V_S = 1,000 \text{ L}$ 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 $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1,00 \text{ kg.L}^{-1}$

Masses molaires atomiques (en g.mol^{-1}) : H : 1,0 C : 12 O : 16 Na : 23

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

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