

C6 : ÉQUILIBRES ACIDO-BASIQUES EN SOLUTION

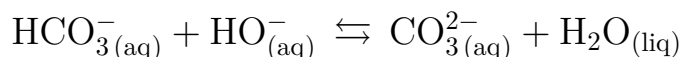
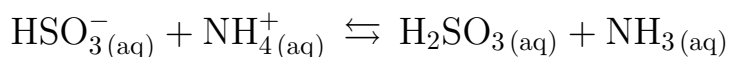
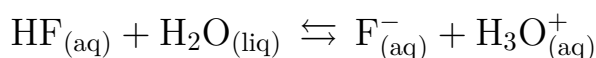
Exercice 1 : Questions de cours

Les questions sont indépendantes. On note la constante d'acidité du couple PhOH/PhO^- : $K_A = 1,1 \times 10^{-10}$.

1. Définir un acide et une base. Montrer que le phénol PhOH est un acide.
2. Définir un ampholyte. Donner un exemple.
3. Définir le produit ionique de l'eau.
4. Définir la constante d'acidité du couple PhOH/PhO^- .
5. Tracer en justifiant le diagramme de prédominance du phénol.
6. Donner $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{HO}^-]$ si $\text{pH} = 5$.
7. Déterminer le pH si $[\text{HO}^-] = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 2 : Constantes d'équilibre

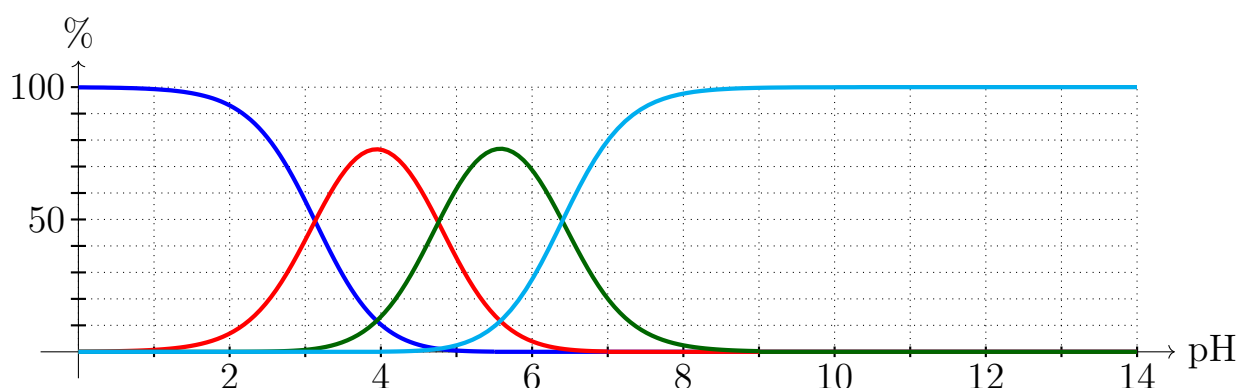
Calculer les constantes d'équilibre des réactions suivantes :



$K_e = 10^{-14}$; $\text{p}K_A (\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$; $\text{p}K_A (\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 6,9$; $\text{p}K_A (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$; $\text{p}K_A (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

Exercice 3 : Diagramme de prédominance de l'acide citrique

L'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ est un triacide présent en grande quantité dans les agrumes et notamment le citron qui lui donne son caractère acide. On donne le diagramme de distribution de l'acide citrique :



1. Rappeler la définition d'un acide, puis d'un triacide.
2. Quelles sont les formes possibles de l'acide citrique ? Attribuer à chacune les courbes présentées dans le diagramme de distribution.
3. Quels sont les pK_A des différents couples acide-base ?
4. Le pH moyen d'un jus de citron est de 2,5. Quelle espèce prédomine dans ce cas dans la solution ? Déterminer la proportion des différentes espèces.

Exercice 4 : Solution d'acide méthanoïque

On place un volume $V_0 = 10,0$ mL d'acide méthanoïque pur HCOOH (liquide) dans une fiole jaugée de volume $V = 1,00$ L. On complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. L'objectif de l'exercice est d'obtenir le pH de la solution.

On donne $pK_A (\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,75$. La masse volumique de l'acide méthanoïque est $1,22 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Calculer la concentration introduite en acide méthanoïque (notée c_0) dans la fiole jaugée.
2. Déterminer la réaction prépondérante. Est-elle quantitative ?
3. Combien vaut la constante d'équilibre K de cette réaction ?
4. Dresser le tableau d'avancement de cette réaction, en déduire une relation entre K , c_0 et x_f .
5. Justifier que l'on suppose $x_f \ll c_0$. En déduire x_f , puis le pH en fonction de $p_c = -\log(c_0)$ et $pK_A = pK_A (\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-)$.

Exercice 5 : Calcul du pH d'un mélange

On mélange deux solutions :

- 30 mL d'une solution d'ammoniac NH_3 à $0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- 30 mL d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH à $0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Calculer la concentration initiale c_0 en ammoniac et en acide éthanoïque avant toute réaction.
2. Déterminer la réaction prépondérante. Est-elle quantitative ? En déduire la composition du système après cette première réaction.
3. Déterminer la nouvelle réaction prépondérante. Est-elle quantitative ? En déduire une relation entre pK_{A1} , pK_{A2} , l'avancement volumique x de cette seconde réaction et c_0 .
4. À l'équilibre chimique, donner une relation entre pH, pK_{A1} , $[\text{NH}_3]$ et $[\text{NH}_4^+]$.
5. En déduire l'expression du pH en fonction de pK_{A1} et pK_{A2} .

On donne $pK_{A1} = pK_A (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ et $pK_{A2} = pK_A (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

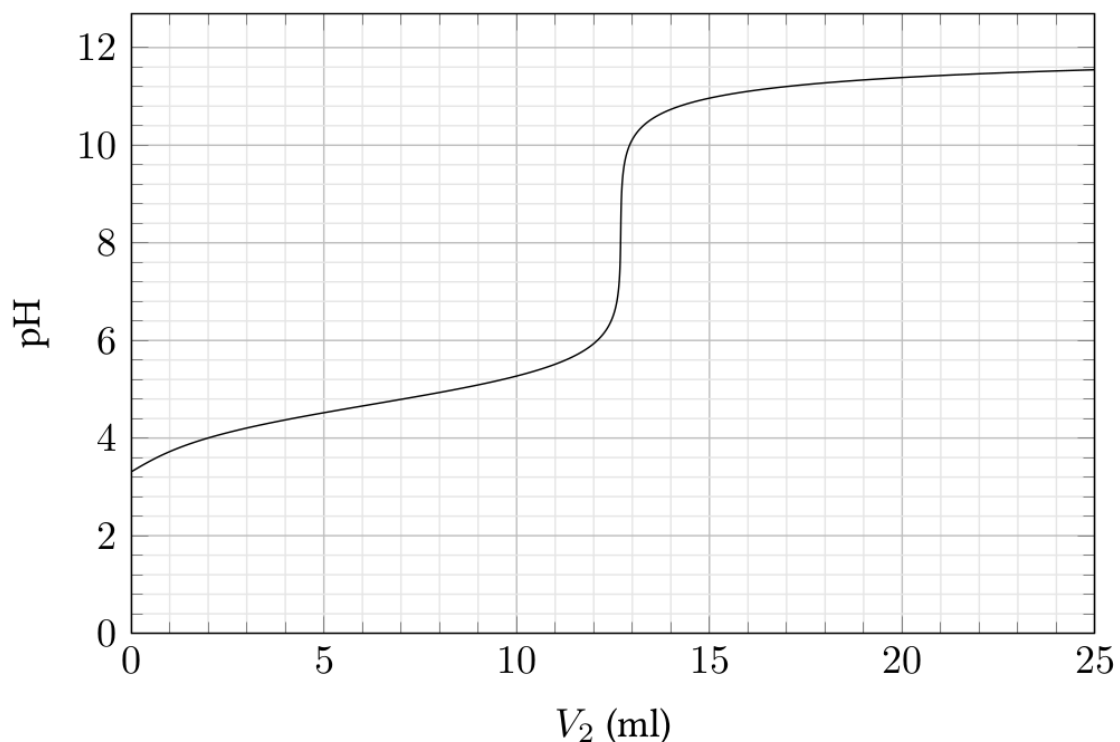
Exercice 6 : Dosage d'un vinaigre

6.1 Étude du dosage

On se propose de doser par pH-métrie un vinaigre afin d'en déterminer la concentration c en acide éthanoïque CH_3COOH . Pour cela, on prépare $V = 100$ mL d'une solution diluée 10 fois du vinaigre. Puis on prélève un volume $V_1 = 10$ mL de la solution diluée (de concentration c_1) que l'on verse dans un bécher.

On réalise le dosage avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique $c_2 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 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 $\text{p}K_A = 4,7$, $\text{p}K_e = 14$, $M(\text{H}) = 1,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, et $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.



1. Écrire l'équation chimique de la réaction de titrage.
2. Justifier que la réaction est adaptée à un dosage.
3. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence. En déduire la concentration c_1 en acide éthanoïque de la solution, puis celle du vinaigre c .
4. Quelle est la concentration massique du vinaigre ?
5. On souhaite repérer l'équivalence à l'aide d'un indicateur coloré parmi ceux proposés. Proposer un indicateur qui convient. Comment repère-t-on alors l'équivalence ?

Indicateur	Couleur de l'acide	Zone de virage	Couleur de la base
Rouge de bromophénol	jaune	5,2 – 6,8	pourpre
Bleu de bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Pourpre de métacrésol	jaune	7,4 – 9,0	violet
Thymolphtaléine	incolore	9,6 – 10,5	bleu

6.2 pH en quelques points particuliers

6. On souhaite connaître le pH avant tout ajout de soude ($V = 0$).
 - (a) Lister les espèces mises en présence et déterminer la réaction prépondérante. Justifier qu'on suppose $x_{\text{eq}} \ll c_1$ pour cette réaction.
 - (b) Combien vaut la constante d'équilibre de cette réaction ?
 - (c) Dresser le tableau d'avancement de cette réaction, en déduire une relation entre K_A , c_0 et x_{eq} .
 - (d) En déduire x_{eq} , puis le pH en fonction de $\text{pc} = -\log(c_1)$ et $\text{p}K_A$. Vérifier la cohérence avec le graphique.
7. 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. Déterminer les quantités de matière d'ions éthanoate alors formés et d'acide éthanoïque restant dans le milieu réactionnel. En déduire la valeur du pH en ce point. Vérifier la cohérence avec le graphique.
8. On souhaite enfin connaître le pH à l'équivalence.
 - (a) Déterminer la concentration en ion éthanoate c'_0 dans la solution à l'équivalence.
 - (b) Déterminer la réaction prépondérante se produisant (une fois considérée celle, totale, du titrage). Justifier qu'elle est peu avancée.
 - (c) En déduire l'expression de x_{eq} en fonction de $\text{p}K_e$, $\text{p}K_A$ et c'_0 , puis que :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_A + \text{p}K_e + \log(c'_0))$$

Vérifier la cohérence avec le graphique.

Exercice 7 : Réaction prépondérante

On constitue un mélange de $V_1 = 10$ mL d'acide chlorhydrique à $c_{0,1} = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_2 = 20$ mL de soude à $c_{0,2} = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $V_3 = 30$ mL d'acide éthanoïque à $c_{0,3} = 0,6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer la composition du système dans l'état d'équilibre, ainsi que le pH. On donne $\text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.