Chimie | Chapitre 5 | TD (C5)

Exercice n°1 • Exemples de cours *cours*

Pour chacune des solutions suivantes, déterminer le pH à l'équilibre.

1) **Autoprotolyse de l'eau.** Solution d'eau pure.

2) **Acide fort.** Solution de HCl à $c_0 = 10^{-1}$ mol·L^{-1}.

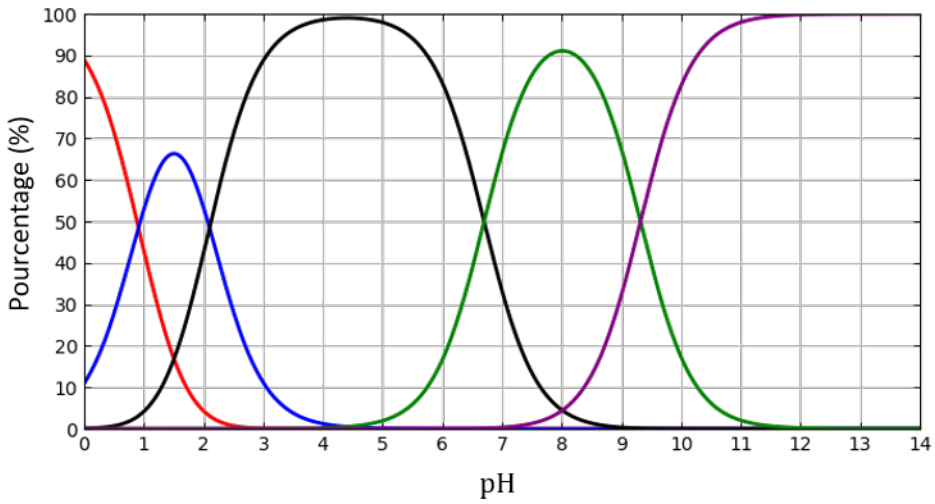
3) **Réaction quantitative.** Solution de CH_3COOH à $c_0 = 10^{-2}$ mol·L^{-1} et de NH_3 à $c_1 = 5 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}.

4) **Réaction peu avancée.** Solution de CH_3COOH à $c_0 = 10^{-1}$ mol·L^{-1}.

4) **Espèce amphotère.** Soit une solution de HCO_3^- à $c_0 = 10^{-1}$ mol·L^{-1}.

Exercice n°2 • Acide pyrophosphorique *cours*

L'acide pyrophosphorique de formule $H_4P_2O_7$ est un tétra-acide noté AH_4. Le document ci-dessous donne son diagramme de distribution en fonction du pH. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant A lorsque le pH varie.



1) Identifier chacune des courbes.

2) En déduire les constantes pK_a et K_a relatives aux quatre couples mis en jeu.

3) Tracer le diagramme de prédominance de l'acide pyrophosphorique.

4) Un volume de $V = 400$ mL de solution a été obtenu en dissolvant une quantité $n = 0,035$ mol d'acide pyrophosphorique. Déterminer, à l'aide du diagramme, la concentration des espèces présentes dans le mélange lorsque $pH = 8,0$.

Exercice n°3 • Calculs de pH ★☆☆

Déterminer le pH des solutions suivantes.

1) Solution de HCl à $0,05$ mol·L^{-1} et NaOH à $0,10$ mol·L^{-1}.

2) Solution de H_2CO_3 à $0,10$ mol·L^{-1}.

3) Solution de NH_3 à $0,01$ mol·L^{-1}.

4) Solution de H_2SO_4 à $0,10$ mol·L^{-1}.

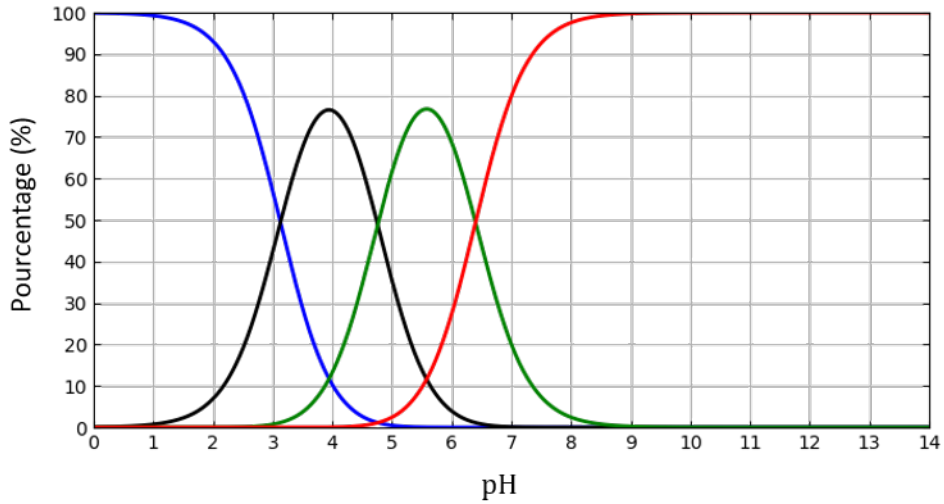
Données :

$$pK_a\left(H_2CO_3/HCO_3^-\right) = 6,4 \qquad pK_a\left(HCO_3^-/CO_3^{2-}\right) = 10,3$$

$$pK_a\left(NH_4^+/NH_3\right) = 9,2 \qquad pK_a\left(HSO_4^-/SO_4^{2-}\right) = 1,9$$

Exercice n°4 • Acide citrique ★⯪☆

L'acide citrique de formule $C_6H_8O_7$ est un triacide, que l'on notera AH_3. Son diagramme de distribution en fonction du pH est donné ci-dessous. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant A lorsque le pH varie.



1) Identifier chacune des courbes.

2) En déduire les constantes pK_a et K_a relatives aux trois couples mis en jeu.

On prépare $V_0 = 250$ mL de solution en dissolvant dans de l'eau distillée $m_0 = 1,05$ g d'acide citrique monohydraté ($C_6H_8O_7, H_2O$ de masse molaire $M = 210$ g·mol^{-1}). La solution est agitée jusqu'à atteindre son état d'équilibre. On notera (S) cette solution. On introduit dans (S) quelques gouttes d'hélianthine. Une coloration rose apparaît, ce qui montre que le pH de la solution est inférieur à $3,1$.

3) Calculer la concentration apportée C_0 en acide citrique.

4) D'après le diagramme de distribution, quelles sont les formes acido-basiques de l'acide citrique dont la concentration est négligeable dans (S) ?

5) Écrire l'équation de la réaction responsable du fait que la solution (S) soit acide.

6) Déterminer par le calcul la concentration des espèces non négligeables dans (S), leur pourcentage, ainsi que le pH de la solution. Vérifier graphiquement.

7) Déterminer alors la concentration des espèces minoritaires et vérifier qu'on avait bien raison de les négliger.

Exercice n°5 • Chromates et dichromates ★⯪☆

1) Montrer que les ions chromate CrO_4^{2-} et dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ constituent un couple acide/base. On précisera l'acide et la base.

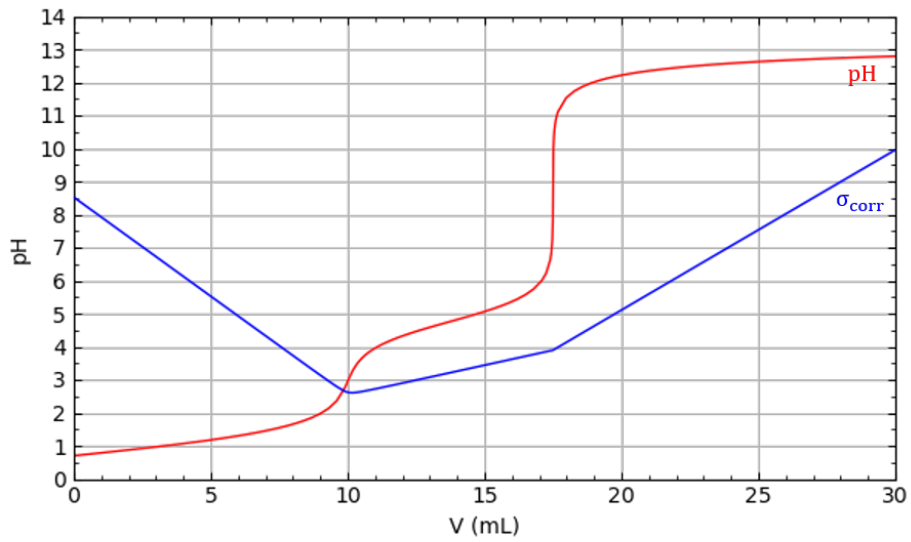
2) Déterminer la valeur de son pK_a (écrire la réaction qui permet l'échange d'un proton entre l'acide et la base).

Données :

- $pK_a(HCrO_4^-/CrO_4^{2-}) = 5,9$
- $K = 10^{-1,6}$ la constante d'équilibre de la réaction : $Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2\ HCrO_4^-$

Exercice n°6 • [Dosage] Mélange d'acides ★⯪☆

On dose $V_0 = 10$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique HCl, acide fort, de concentration C_H et d'acide acétique CH_3COOH ($pK_a = 4,8$) de concentration C_{ac}, par de la soude NaOH de concentration $C_b = 0,20$ mol·L^{-1}. Le dosage est suivi par pH-métrie et par conductimétrie. On obtient le résultat suivant.



1) Écrire les deux réactions de titrage dans chaque partie. Montrer qu'elles sont successives.

2) Déterminer les volumes équivalents. En déduire les concentrations C_1 et C_2.

3) Retrouver graphiquement le pK_a de l'acide acétique.

4) Quel est l'intérêt de suivre ce dosage simultanément par pH-métrie et par conductimétrie ?

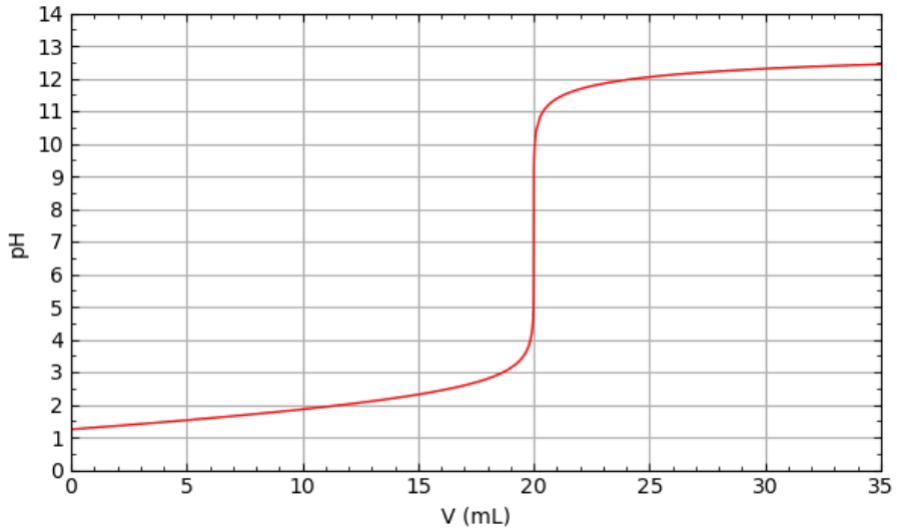
Exercice n°7 • [Dosage] Acide sulfurique ★⯪☆

On titre 20 mL d'acide sulfurique H_2SO_4, diacide, de concentration C_a par de la soude étalon de concentration $C_b = 0,10$ mol·L^{-1}. On obtient le résultat donné en fin d'énoncé.

1) Les titrages sont-ils successifs ou simultanés ?

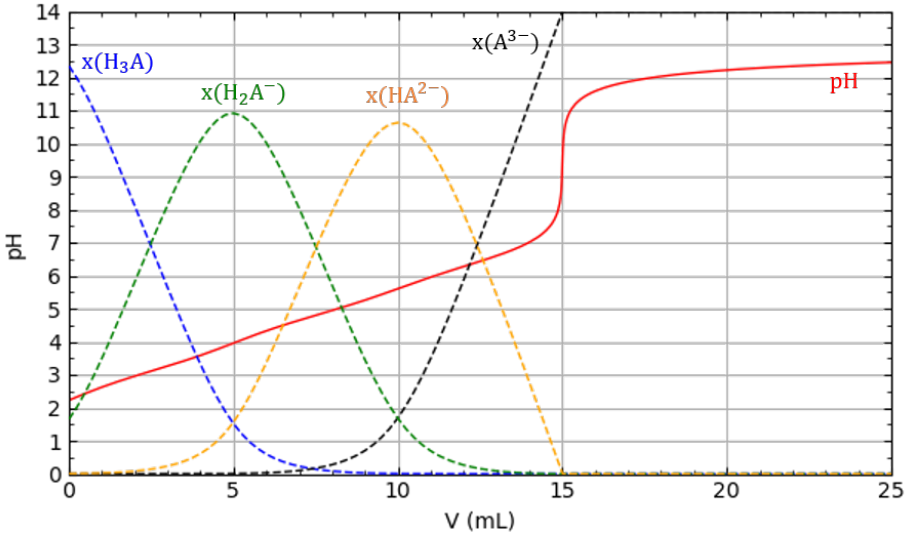
2) Sachant que la première acidité de H_2SO_4 est forte, déterminer les réactions de dosage. En déduire C_a .

3) Déterminer par le calcul le pH de la solution initiale, avant de verser la moindre goutte de soude. Vérifier le résultat obtenu avec la courbe de dosage.



Exercice n°8 • [Dosage] Acide citrique ★★☆

L'acide citrique est un triacide, noté H_3A, dont les pK_a valent $3,13$, $4,76$ et $6,40$. On dose $V_0 = 10$ mL d'acide citrique à la concentration C_0 par de la soude NaOH de concentration $C_b = 0,10$ mol·L^{-1}. La courbe de titrage (en trait plein) est donnée ainsi que les courbes de distribution des espèces (en pointillées).



1) Pourquoi n'observe-t-on qu'une équivalence ?

2) Calculer la concentration C_0.

3) Quel indicateur coloré aurait-on pu choisir.

<u>Données</u> : zones de virage de différents indicateurs colorés

Hélianthine	Rouge $3,1 < pH < 4,4$ Jaune
Bleu de bromothymol	Jaune $6,0 < pH < 7,6$ Bleu
Rouge congo	Bleu $3,0 < pH < 5,2$ Rouge
Vert de bromocrésol	Jaune $3,8 < pH < 5,4$ Bleu
Phénolphtaléine	Incolore $8,0 < pH < 9,9$ Rose

Exercice n°9 • Le sang, un milieu tamponné ★★☆

L'activité métabolique et l'ingestion d'aliments peuvent introduire des espèces acido-basiques dans le sang. Or, la survie des cellules nécessite que le pH varie très peu autour d'une valeur optimale. Ainsi le sang humain constitue un milieu tamponné : son pH varie très peu par addition d'un acide ou d'une base ou par dilution. Le pH reste compris dans l'intervalle $7,36 < pH < 7,44$ en temps normal.

Le sang est en partie tamponné par le couple H_2CO_3/HCO_3^- de concentration totale $C_0 = 0,0280$ mol·L^{-1}.

1) Sachant que le pH du sang vaut $7,40$, justifier que l'on puisse par la suite négliger la deuxième acidité de H_2CO_3.

2) Calculer les concentrations dans le sang en H_2CO_3 et HCO_3^- avec trois chiffres significatifs.

Lors d'un effort physique important, il se forme de l'acide lactique, noté BH, qui est ensuite éliminé dans le sang sous la forme d'ion lactate B^- selon la réaction quantitative :

$$BH + HCO_3^- \rightarrow B^- + H_2CO_3$$

3) Exprimer et calculer la constante d'équilibre de la réaction.

4) Pour un apport de $2,00 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1} d'acide lactique, montrer grâce aux calculs des différentes concentrations à l'équilibre qu'il est légitime de considérer la réaction totale. Quelle est la nouvelle valeur du pH du sang ? Cette valeur est-elle compatible avec la vie ?

5) En réalité, la respiration permet de maintenir constante la concentration en H_2CO_3 en éliminant l'excès de H_2CO_3 par l'expiration de dioxyde de carbone. Dans ces conditions, quelle est la nouvelle valeur du pH après un apport de $2,00 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1} d'acide lactique ?

Données :

- Produit ionique de l'eau à 37 °C : $K_e = 2,40 \cdot 10^{-14}$
- $K_{a1}(H_2CO_3/HCO_3^-) = 4,30 \cdot 10^{-7}$
- $K_{a2}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 5,60 \cdot 10^{-11}$
- $K_{a3}(BH/B^-) = 1,38 \cdot 10^{-4}$

Exercice n°10 • Acide sulfurique ★★★

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un produit très utilisé en chimie et très important du point de vue industriel. En France, la matière première de sa fabrication est le soufre qui est lui-même préparé à partir du sulfure d'hydrogène H_2S provenant de la désulfuration du gaz naturel. L'acide sulfurique est ensuite obtenu en trois étapes :

$$S_{(g)} \xrightarrow{\text{Oxydation}} SO_2 \xrightarrow{\text{Oxydation}} SO_3 \xrightarrow{\text{Hydratation}} H_2SO_4$$

Données :

- Le soufre se situe sous l'oxygène dans le tableau périodique
- L'acide sulfureux H_2SO_3 est un diacide faible dont les constantes d'acidité sont : $K_{a1} = 10^{-1,8}$ et $K_{a2} = 10^{-7,2}$
- L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide dont la première acidité est forte et la seconde faible : $K'_{a2} = 10^{-1,9}$
- Masses molaires atomiques : $M_H = 1,0$ g·mol^{-1}, $M_O = 16,0$ g·mol^{-1} et $M_S = 32,0$ g·mol^{-1}
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$
- Indicateurs colorés acido-basique :

Indicateur	Forme acide	Forme basique	pK_a
Hélianthine	Rouge	Orange	3,5
Rouge de crésol	Jaune	Rouge	8,5

Étude des molécules intervenant dans la a formation de l'acide sulfureux

1) Écrire une représentation de Lewis de la molécule de dioxyde de soufre SO_2, sachant que le soufre est l'élément central et qu'il n'y a pas de cycle.

2) Déduire de la question précédente la géométrie de la molécule de dioxyde de soufre.

3) Déterminer le sens et la direction du moment dipolaire de la molécule.

Lors de sa dissolution dans l'eau, le dioxyde de soufre se transforme totalement en acide sulfureux selon la réaction :

$$SO_{2(g)} + H_2O_{(\ell)} = H_2SO_{3(aq)}$$

Après avoir fait barboter du dioxyde de soufre dans de l'eau pure, on obtient une solution aqueuse de $pH = 2,5$. Les espèces susceptibles d'être présentes dans le milieu sont exclusivement : H_2O, H_3O^+, HO^-, H_2SO_3, HSO_3^- et SO_3^{2-}.

4) Justifier que : $[H_3O^+] - [HO^-] - [HSO_3^-] - 2\ [SO_3^{2-}] = 0$.

5) Tracer le diagramme de prédominance de l'acide sulfureux. Faire d'éventuelle simplification dans la relation précédente.

6) Calculer les concentrations molaires suivante : $[H_2SO_3]$, $[HSO_3^-]$ et $[SO_3^{2-}]$.

Titrage d'une solution d'acide sulfurique

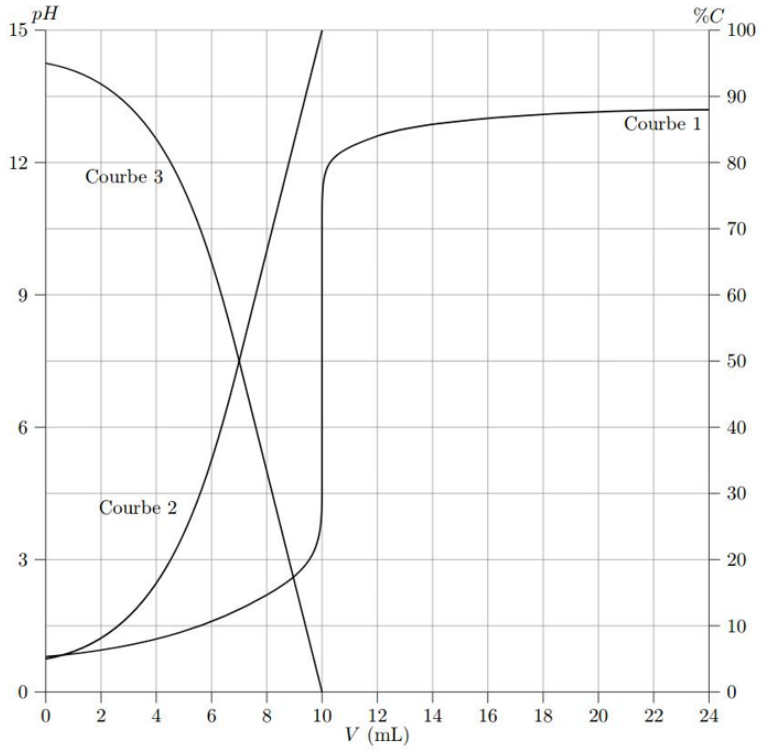
7) L'acide sulfurique H_2SO_4 commercial utilisé est une « solution aqueuse » à 98 % en masse de H_2SO_3, de masse volumique $1,84$ g·cm^{-3}. Déterminer la valeur de la concentration molaire C_b de l'acide sulfurique commercial.

Un volume $V_0 = 5,00$ mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique est introduit avec 10 mL d'eau dans un bécher. Cette solution est titrée par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration molaire $C_b = 0,500$ mol·L^{-1}. Le titrage est suivi par pH-métrie.

8) Quelle(s) électrode(s) est (sont) utilisée(s) avec le pH-mètre ?

9) Quels sont les acides présents, en quantités non négligeables, avant tout ajout de la solution titrante ? Justifier avec soin votre réponse.

10) Une simulation de ce titrage est donnée ci-dessous. Attribuer à chacune des courbes les représentations suivantes : pH, $x_{HSO_4^-}$ et $x_{SO_4^{2-}}$.



11) En déduire la ou les réactions de titrage. Déterminer la valeur de leur constante d'équilibre.

12) Quelle la concentration molaire C_a de l'acide sulfurique titré ?

On réalise maintenant le titrage de $V_0 = 40$ mL d'une solution aqueuse contenant de l'acide sulfurique H_2SO_4 à la concentration molaire C_1 et de l'acide sulfureux H_2SO_3 à la concentration molaire C_2 par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium NaOH à $C_b = 0,500$ mol·L^{-1}. On réalise deux titrages.

- Le premier titrage est réalisé en présence de quelques gouttes d'hélianthine. Le changement de couleur a alors lieu pour $V_{E1} = 20$ mL.
- Lors d'un deuxième titrage en présence de rouge de crésol, le virage de l'indicateur coloré est observé pour $V_{E1} = 32$ mL.

13) Tracer, en justifiant, l'allure de la courbe expérimentale $pH(V)$ qui aurait été obtenue si le suivi avait été réalisé par pH-métrie. Indiquer quelques valeurs de pH sur votre courbe. Indiquer, pour chaque partie de la courbe, quelle(s) réaction(s) de titrage a lieu.

14) En déduire les valeurs des concentrations C_1 et C_2 des deux acides titrés.

Éléments de correction

❶ Cf. cours. ❷ 1) Dans l'ordre : AH_4, AH_3^-, AH_2^{2-}, AH^{3-} et A^{4-}. 2) Dans l'ordre : $0,9$, $2,1$,$6,7$ et $9,3$. 4) $[AH_4] = [AH_3^-] = 0$, $[AH_2^{2-}] = [A^{4-}] = 3,5 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1} et $[AH^{3-}] = 80,5 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1}. ❸ 1) $pH = 12,7$. 2) $pH = 3,7$. 3) $pH = 10,6$. 4) $pH = 1,0$. ❹ 1) Dans l'ordre : AH_3, AH_2^-, AH^{2-} et A^{3-}. 2) Dans l'ordre : $pK_{a1}(AH_3/AH_2^-) = 3,1$, $pK_{a2}(AH_2^-/AH^{2-}) = 4,8$ et $pK_{a3}(AH^{2-}/A^{3-}) = 6,4$. 3) $C_0 = \dfrac{m_0}{MV_0} = 2,00 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}. 4) AH^{2-} et A^{3-} négligeables. 5) $AH_3 + H_2O = AH_2^- + H_3O^+$. 6) $x_f = 3,6 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1}, $pH = 2,4$, $x(AH_3) = 82$ % et $x(AH_2^-) = 18$ %. 7) $[AH^{2-}] = 1,4 \cdot 10^{-5}$ mol·L^{-1} et $[A^{3-}] = 1,4 \cdot 10^{-9}$ mol·L^{-1}. ❺ 1) $\frac{1}{2}\,Cr_2O_7^{2-} + \frac{1}{2}\,H_2O = CrO_4^{2-} + H^+$. 2) $pK'_a = 6,7$. ❻ 1) $H^+ + HO^- = H_2O$ puis $CH_3COOH + HO^- = CH_3COO^- + H_2O$. 2) $C_H = \dfrac{C_b V_{E1}}{V_0} = 0,20$ mol·L^{-1} et $C_{ac} = \dfrac{C_b\,(V_{E2} - V_{E1})}{V_0} = 0,15$ mol·L^{-1}. 3) Se placer en $V = (V_{E2} + V_{E1})/2$. 4) Première équivalence mieux visible. ❼ 1) Simultanés. 2) $C_a = \dfrac{V_E C_b}{2V_0} = 0,05$ mol·L^{-1}. 3) $pH = 1,3$. ❽ 1) $\Delta pK_a < 4$. 2) $C_0 = \dfrac{C_b V_E}{3V_0} = 0,05$ mol·L^{-1}. 3) Phénolphtaléine. ❾ 1) $pH < pK_{a1}$–2. 2) $[H_2CO_3]_i = 2,37 \cdot 10^{-3}$ mol·L^{-1} et $[HCO_3^-]_i = 2,56 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}. 3) $K = 321$. 4) $pH = 7,10$. 5) $pH = 7,37$. ❿ 1) S hypervalent. 2) Coudée. 3) cf. correction. 4) Neutralité de la solution. 5) $[H_3O+] - [HSO_3^-] \simeq 0$. 6) $[HSO_3^-] = 10^{-pH} = 10^{-2,5}$ mol·L^{-1}, $[H_2SO_3] = 10^{-3,2}$ mol·L^{-1} et $[SO_3^{2-}] = 10^{-7,2}$ mol·L^{-1}. 7) $C_a = \dfrac{w_{H_2SO_4} \cdot \rho}{M_{H_2SO_4}} = 18,4$ mol·L^{-1}. 8) cf. cours. 9) HSO_4^- et H+. 10) 1 : pH, 2 : SO_4^{2-} et 3 : HSO_4^-. 11) $H+ + HO^- = H_2O$ avec $K_1 = 10^{14}$ et $HSO_4^- + HO^- = SO_{42}^- + H_2O$ avec $K_2 = 10^{12,1}$. 12) $C_a = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}. 13) cf. correction. 14) $C_2 = 0,15$ mol·L^{-1} et $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol·L^{-1}.