

Exercices Chapitre 8 : Equilibres acido-basiques

Les exercices sont classés par thématiques, du plus facile au plus difficile. Il conviendra de traiter avant la rentrée les exercices suivants (au moins) :

- Exercice 2 (si c'est trop dur commencer par l'exercice 1). Si vous avez mal compris, l'exercice 3 est quasiment identique à l'exercice 2
- Exercice 4 : titrage pH-métrique
- Exercice 5 : Titrage conductimétrique. Si besoin l'exercice 6 est quasiment identique.

EXERCICES D'ENTRAINEMENT sur les CONSTANTES d'EQUILIBRE

Exercice 1 : Calculer la constante d'équilibre de ces réactions:

- a) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$
 $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$ et $\text{pK}_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 4,50$.
- b) $\text{NH}_4^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$
 $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,20$ et $\text{pK}_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 4,50$.

Exercice 2 : Constantes d'équilibre et pH final

Données : $\text{pK}_{a1}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ $\text{pK}_{a2}(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$

- 1) Déterminer l'équation de la réaction acido-basique ayant lieu entre NH_3 et HNO_2 .
- 2) Déterminer la constante de l'équilibre de la question 1. Peut-on prévoir a priori une réaction totale, limitée ou nulle ?
- 3) On mélange 100 mL d'ammoniaque NH_3 à $6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec 100 mL d'acide nitreux HNO_2 à $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En ne considérant que la réaction acido-basique de la question 1, déterminer l'état final de la solution. En déduire le pH final de la solution.
(On rappelle que lorsqu'on ne connaît pas $[\text{H}_3\text{O}^+]$, le calcul du pH peut-être effectué à l'aide de $\text{pH} = \text{pK}_a + \log\left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}\right)$ (formule d'Henderson).)

Exercice 3 : Réaction d'un acide faible et d'une base forte

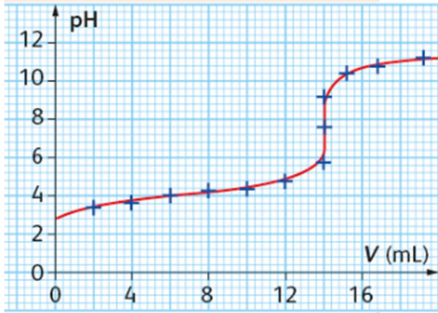
Donnée : $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

On mélange $n_1 = 0,10$ mol de solution de chlorure d'ammonium $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ et $n_2 = 0,15$ mol d'hydroxyde de sodium NaOH (base forte en solution aqueuse). Déterminer le pH de la solution à l'état final.

Indication : Pour calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$, on utilisera $[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{HO}^-] = 10^{-14}$

EXERCICES D'ENTRAÎNEMENT sur les TITRAGES ACIDO-BASIQUES

Exercice 4 : Titrage pH-métrique de la vitamine C



On souhaite déterminer la masse d'acide ascorbique ($C_6H_8O_6$) dans un comprimé de vitamine C. On écrase un comprimé de vitamine C 500 et on introduit la poudre dans une fiole jaugée de 100 mL. On complète avec de l'eau distillée et on agite pour obtenir la solution S.

On titre un échantillon de la solution S de volume $V_s = 10,0$ mL avec une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+ , HO^-) de concentration $c = 20$ mmol.L⁻¹

La courbe de titrage pH-métrique est donnée ci-contre (V représente le volume de solution d'hydroxyde de sodium versée)

Donnée : masse molaire de l'acide ascorbique : $M = 176$ g.mol⁻¹

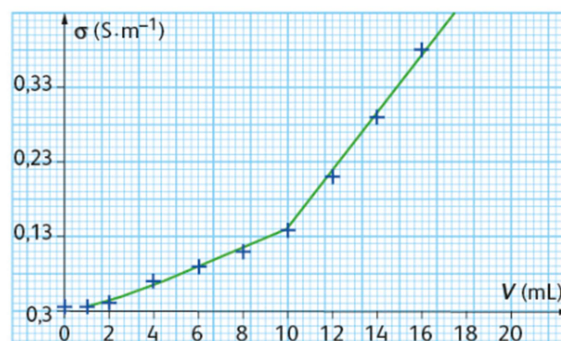
- 1) Ecrire l'équation de la réaction support de titrage
- 2) Déterminer le volume versé à l'équivalence V_e .
- 3) Déterminer la relation liant V_e , c , V_s et la concentration c_s de la solution S.
- 4) Calculer la quantité de matière d'acide ascorbique présent dans un comprimé puis la masse correspondante, en milligramme. Conclure.

Exercice 5 : Titrage de l'ammoniac par suivi conductimétrique

On réalise le titrage conductimétrique d'une solution d'ammoniac (NH_3) de volume $V_S = 200$ mL de concentration c_s par de l'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) de concentration $c = 20$ mmol.L⁻¹.

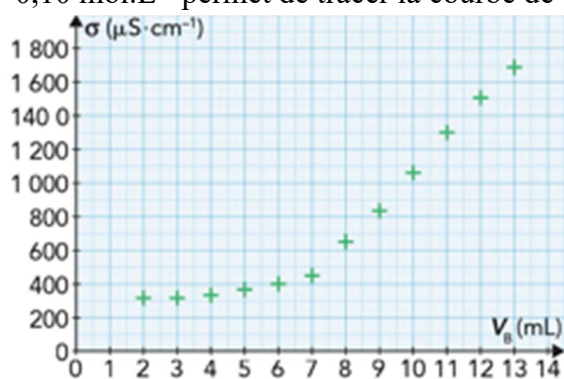
On obtient par suivi conductimétrique la courbe d'évolution suivante :

- 1) Déterminer la réaction de titrage acido-basique
- 2) Déterminer le volume versé à l'équivalence.
- 3) Déterminer la relation à l'équivalence entre la quantité de réactif titré initialement introduit et celle de réactif titrant versé à l'équivalence. En déduire la concentration c_s .



Exercice 6 : Titrage conductimétrique de l'aspirine

Une solution S_A d'aspirine $C_9H_8O_4$ est préparée en dissolvant un comprimé dans de l'eau distillée. Le titrage conductimétrique d'un volume $V_A = 100,0$ mL de la solution S_A par une solution S_B d'hydroxyde de sodium Na^+ , HO^- de concentration $C_B = 0,10$ mol.L⁻¹ permet de tracer la courbe de conductivité ci-dessous.



- 1) Déterminer l'équation de la réaction de titrage acido-basique
- 2) Déterminer le volume équivalent V_E
- 3) Donner l'expression de la concentration C_A en aspirine de la solution S_A puis la calculer. En déduire la masse m_A d'aspirine dans le comprimé. Donnée : $M = 180$ g.mol⁻¹

Exercice 7 : Chaufferette chimique

Une chaufferette chimique est constituée d'une enveloppe souple de plastique qui contient une solution d'éthanoate de sodium à 20% minimum en masse. Lorsqu'on appuie sur un petit disque métallique placé à l'intérieur, le liquide commence à se solidifier tout en dégageant une douce chaleur. Après utilisation, on peut régénérer la chaufferette en faisant fondre le solide obtenu par chauffage.



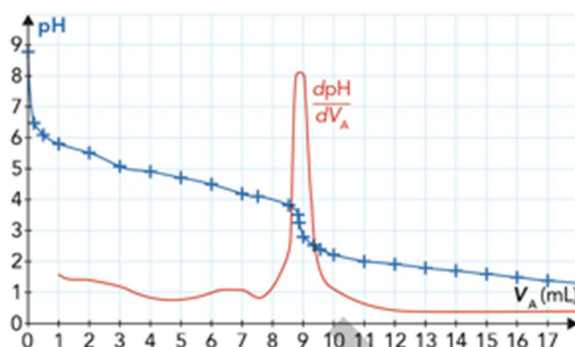
Données pour l'éthanoate de sodium CH_3CO_2Na :

- Masse molaire $M = 82,0$ g.mol⁻¹
- Solubilité à 25°C dans l'eau : $s = 365$ g.L⁻¹ = 4,5 mol.L⁻¹

La solution aqueuse S_0 d'éthanoate de sodium $Na^+ + CH_3CO_2^-$ d'une chaufferette a un volume $V_0 = 100$ mL et une masse $m = 130$ g.

La solution S_0 étant trop concentrée pour être titrée directement au laboratoire, on prépare une solution S_1 en diluant 100 fois le contenu de la chaufferette. Pour déterminer la concentration molaire C_0 en éthanoate de sodium apporté dans une chaufferette, on place dans un bécher un volume $V_1 = 25,0$ mL de solution S_1 à titrer. On réalise un titrage pH-métrique par une solution d'acide chlorhydrique $H_3O^+ + Cl^-$ de concentration $c_A = 0,20$ mol.L⁻¹. On note V_A le volume de solution d'acide chlorhydrique versé. L'équation de la réaction support du titrage s'écrit : $CH_3CO_2^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3CO_2H + H_2O$

On obtient la courbe de titrage pH-métrique ci-après, ainsi que sa courbe dérivée :



- 1) Déterminer le volume équivalent V_E .

- 2) Ecrire la relation entre la quantité d'ions éthanoate $n_i(\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$ présente initialement dans le bécher et la quantité d'ion oxonium $n_E(\text{H}_3\text{O}^+)$ versé à l'équivalence.
- 3) Calculer la concentration C_1 en ions éthanoate de la solution dosée.
- 4) En déduire la concentration C_0 en éthanoate de sodium apporté dans la solution contenue dans la chaufferette.
- 5) Calculer la masse d'éthanoate de sodium dans la chaufferette.
- 6) La solution aqueuse de masse 130 g contenue dans la chaufferette est-elle au moins à 20% en masse d'éthanoate de sodium comme l'indique la notice de la chaufferette ?

EXERCICES D'ENTRAÎNEMENT sur la PREVISION DES TITRAGES CONDUCTIMÉTRIQUES

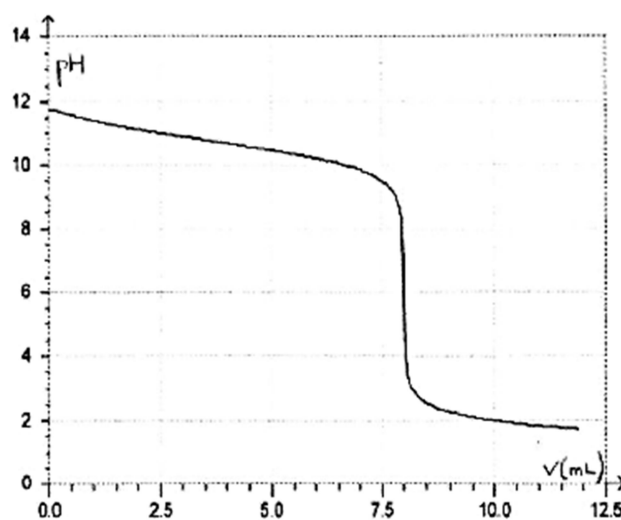
Exercice 8: Dosage pH-métrique et conductimétrique de la méthylamine

On dose $V_0 = 10,0$ mL de méthylamine CH_3NH_2 à la concentration C_1 inconnue par une solution d'acide chlorhydrique à $C_2 = 0,200$ mol.L⁻¹. L'acide chlorhydrique HCl est un acide fort.

- 1) Ecrire l'équation-bilan de ce dosage.
- 2) Déterminer graphiquement le volume V_e versé à l'équivalence, puis en déduire la concentration C_1 .
- 3) Déterminer graphiquement le pKa du couple concerné. En déduire la valeur de la constante d'équilibre du dosage. Conclure.
- 4) Prévoir l'allure de la courbe de dosage conductimétrique.

Données : Conductivités molaires ioniques à 25°C

	H_3O^+	CH_3NH_4^+	HO^-	Cl^-
λ° (mS.m ² .mol ⁻¹)	34,08	6,00	19,76	7,63



Exercice 9: Dosage d'une base faible par un acide fort

On dose $V_b = 10$ mL d'une solution d'ammoniac NH_3 de $\text{pK}_a = 9,2$ de concentration inconnue C_b par une solution d'acide chlorhydrique HCl (acide fort) de concentration égale à $C_a = 0,10$ mol.L⁻¹. La réaction est suivie par conductimétrie en mesurant la conductance G de la solution au fur et à mesure de l'addition d'acide chlorhydrique.

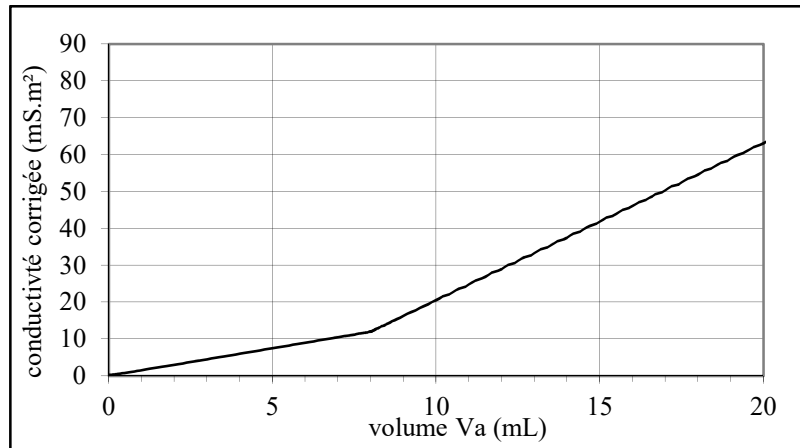
On rappelle que la conductivité γ de la solution (en S.m⁻¹) a pour expression $\gamma = \sum_i |z_i| C_i \lambda_i$

Le tableau ci-dessous donne les conductivités molaires ioniques équivalentes de différents ions à 298 K :

Ions	H_3O^+	NH_4^+	Cl^-	HO^-
λ_i (mS.m ² .mol ⁻¹)	34,98	7,34	7,63	19,92

- a) Ecrire l'équation bilan de la réaction de dosage. Calculer sa constante d'équilibre et conclure.

- b) La courbe obtenue $\gamma' = \gamma(V_a + V_b)$ en fonction du volume d'acide versé V_a est représentée sur la figure ci-dessous. On trace cette fonction afin d'obtenir des portions de droites et s'affranchir du phénomène de dilution. Justifier l'allure de la courbe.



- c) Déterminer graphiquement la valeur de V_e , en déduire la concentration de la solution d'ammoniaque à doser.
d) Donner l'allure de la courbe de suivi pH-métrique du dosage.

EXERCICES D'ENTRAÎNEMENT sur les TITRAGES DE MÉLANGES

Exercice 10 : Dosage de deux bases faibles

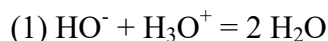
On prépare un mélange d'ammoniac (NH_3) et d'hypochlorite de sodium (Na^+ , ClO^-), où les bases sont respectivement à la concentration C_1 et C_2 . On dose 10 mL de ce mélange par une solution d'acide fort HCl à la concentration $C_a = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$.

- 1) Déterminer les réactions de dosage. Quelle est celle qui a lieu en premier ?
- 2) Les volumes équivalents, repérés sur la courbe de conductimétrie, sont 8 et 20 mL. Déterminer C_1 et C_2 .
- 3) Prévoir l'allure de la courbe obtenue par suivi conductimétrique.

Données : $\text{pK}_{a1}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$, $\text{pK}_{a2}(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5$.

Exercice 11 : Dosage de deux acides

On réalise le dosage consécutif de deux acides par l'hydroxyde de sodium NaOH (base forte) à la concentration $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Les réactions de dosage sont dans l'ordre :



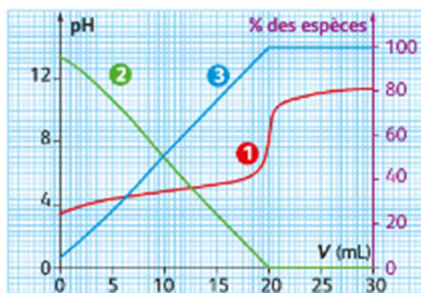
1. Déterminer la constante de ces deux équilibres. Donnée : $\text{pK}_a(\text{HCOOH}) = 3,8$
2. On dose 50 mL du mélange. Déterminer la concentration C_1 de H_3O^+ et la concentration C_2 de HCOOH dans le mélange, sachant que les volumes équivalents sont 5,0 et 15,0 mL

EXERCICES D'ENTRAÎNEMENT sur les DIAGRAMMES DE PREDOMINANCE

Exercice 12 : Utilisation de la courbe de titrage pH-métrique

On titre une solution d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ par une solution d'hydroxyde de sodium Na^+ , HO^- . Les courbes tracées à l'aide d'un logiciel représentent :

- L'évolution du pH en fonction du volume V d'hydroxyde de sodium versé (courbe 1)
- Les pourcentages des espèces acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et ions éthanoates CH_3CO_2^- (courbes 2 et 3)



- 1) Déterminer graphiquement la valeur du volume équivalent V_e
- 2) Déterminer la valeur de la demi-équivalence $V_e/2$ et lire le pH correspondant.
- 3) Identifier les courbes 2 et 3.
- 4) Que peut-on dire des concentrations des espèces $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et CH_3CO_2^- à la demi-équivalence ?
- 5) Rappeler la relation d'Henderson. En déduire grâce à la demi-équivalence la valeur du $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-)$
- 6) Construire le diagramme de prédominance du couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$. Vérifier sa cohérence avec les courbes 2 et 3.

Exercice 13 : Diagrammes de prédominance

L'acide malonique est aussi appelé acide propanedioïque. C'est un diacide noté AH_2 de $\text{pK}_{a1} = 2,85$ et $\text{pK}_{a2} = 5,8$.

1. Attribuer à chaque pK_a le couple acide/base correspondant (notés $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$ et $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$)
2. Ecrire les réactions de H_2A et HA^- avec l'eau. En déduire l'expression de K_{a1} et K_{a2} .
3. Déterminer l'espèce majoritaire dans les trois solutions suivantes S_1 , S_2 , et S_3 caractérisées par :
 - a. $\text{pH}(\text{S}_1) = 3,2$
 - b. $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{S}_2} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
 - c. $[\text{HO}^-]_{\text{S}_3} = 5,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$
4. On mélange H_2A à de l'ammoniac NH_3 ($\text{pK}_a = 9,2$). Ces deux espèces ont-elles un domaine de prédominance disjoint ?