

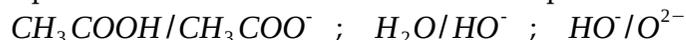
Réactions acido-basiques – Exercices – Devoirs

Exercice 1 corrigé disponible

On envisage différents couples acides-base

Ecrire l'équilibre de chacun d'entre-eux avec H_3O^+/H_2O puis donner

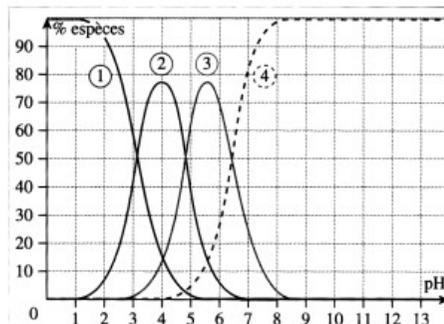
l'expression et la valeur de la constante d'équilibre



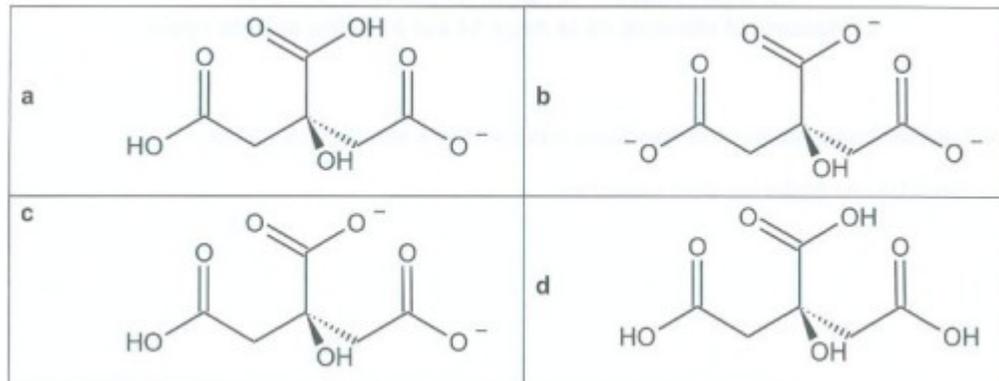
Exercice 2 corrigé disponible

L'acide citrique de formule $C_6H_8O_7$ est un triacide noté H_3A . 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. Donner les constantes pK_{A1} , pK_{A2} , pK_{A3} relatives aux trois couples mis en jeu.
3. 250,0mL de solution ont été préparés en dissolvant 1,05g d'acide citrique monohydraté $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$.
 - a. Calculer la concentration c de la solution.
 - b. Déterminer, à partir de c et du diagramme de distribution, la composition du mélange à $pH=4,5$.



Données : représentation des différentes espèces des couples acide/base de l'acide citrique



Exercice 3 corrigé disponible

L'acide malonique ou acide propanedioïque de formule $HOOC-CH_2-COOH$ est un diacide caractérisé par ses constantes d'acidité successives $pK_{A1}=2,85$ et $pK_{A2}=5,80$. Il sera noté H_2A par la suite.

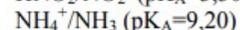
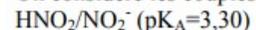
1. Ecrire les équations des réactions de H_2A et HA^- avec l'eau : en déduire l'expression de K_{A1} et K_{A2} , puis le diagramme de prédominance des espèces.
2. Déterminer l'espèce majoritaire dans les trois solutions suivantes S_1 , S_2 et S_3 caractérisées par :
 - a. $pH(S_1)=3,20$.
 - b. $[H_3O^+]_{S_2}=2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$.
 - c. $[HO^-]_{S_3}=5,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.
 - d. Déterminer la composition, en pourcentage des concentrations, de la solution S_2 .

Exercice 4 corrigé disponible

1. Ecrire les équilibres liant les espèces de couples H_2CO_3/HCO_3^- et HCO_3^-/CO_3^{2-} .
 2. Exprimer K_{A1} et K_{A2} .
 3. L'ion HCO_3^- est un ampholyte : le vérifier.
 4. L'ion HCO_3^- apparaît dans une réaction faisant intervenir H_2CO_3 et CO_3^{2-} comme produits. Quelle est l'expression de la constante d'équilibre ? Quelle est sa valeur ?
 5. Préciser sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance des différentes espèces.
- Données : $pK_{A1}=6,4$; $pK_{A2}=10,3$.

Exercice 5 corrigé disponible

On considère les couples :



1. Classer ces couples sur une échelle de pK_A . Quel est l'acide le plus fort ? Quelle est la base la plus forte ?
2. Ecrire les équations bilans et déterminer les constantes d'équilibre des réactions suivantes :
 - a. Acide acétique CH_3COOH avec l'aniline $C_6H_5NH_2$.
 - b. Acide nitreux HNO_2 avec l'ammoniac NH_3 .
 - c. Aniline avec l'ion ammonium.

Exercice 6 corrigé disponible

On dissout de l'acide perchlorique, $HClO_4$ dans l'eau. Il s'agit d'un acide fort.

1. Ecrire le couple correspondant.
2. On dissout $m=0,10g$ de cet acide dans 1L d'eau. On supposera que le volume de la solution obtenue fait $V = 1L$. Quelle est la concentration des ions oxonium $[H_3O^+]$ en fonction de la masse molaire M de cet acide ?
3. On donne $M(Cl)=35,5g/mol$. En déduire l'expression du pH.
4. Quelle est alors la concentration des ions hydroxydes $[OH^-]$?

Exercice 7

En solution aqueuse, les ions fer(III) sont présents sous forme du complexe $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, qui se comporte comme un diacide, de $\text{p}K_{\text{A}}$ successifs 2,2 et 3,4.

1. Ecrire les couples acido-basiques associés au complexe $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

On notera ensuite les différentes espèces AH_2 , AH^+ et A^{2-} .

- Ecrire l'équation de la réaction entre le complexe $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ noté A_2H et l'eau calculer sa constante d'équilibre.
- On dispose d'une solution de chlorure de fer(III), de concentration $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.
 - En considérant uniquement la première acidité de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, déterminer la composition de la solution à l'équilibre. Calculer le pH de la solution.
 - Quelles espèces prédominent dans la solution ? Etait-il justifié de ne pas prendre en compte la seconde acidité de $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$?

Exercice 8

- On dispose d'une solution $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ammoniaque.
 - Donner le couple acide-base correspondant. Son $\text{p}K_{\text{A}}$ est de 9,2.
 - Ecrire l'équation de dissociation correspondante. On notera x l'avancement molaire.
 - Donner les concentrations de chaque espèce en solution en fonction de x .
 - Calculer la concentration de NH_3 à l'équilibre.
 - Calculer le pH de cette solution avec l'hypothèse de faible dissociation et sans cette hypothèse.
- A 50 mL de la solution précédente, on ajoute 50 mL d'acide chlorhydrique de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$.
 - Faire le bilan des espèces en solution.
 - Ecrire la réaction prépondérante
 - Calculer les concentrations en NH_3 et NH_4^+ . Calculer le pH du mélange.
 - Quelles propriétés possède ce mélange.

Exercice 9

On prépare $200,0 \text{ mL}$ de solution en dissolvant $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de chlorure d'anilinium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+, \text{Cl}^-$) ($\text{p}K_{\text{A}}=4,50$) et $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de borate de sodium Na^+BO_2^- ($\text{p}K_{\text{A}}=9,20$).

- Tracer un diagramme de prédominance vertical des espèces acides et basiques des deux couples.
- Ecrire l'équation de la réaction qui se produit lors du mélange des réactifs. Calculer sa constante K^0 .
- Déterminer la composition finale du système. En déduire une valeur approchée du pH de la solution.

Exercice 10

1) On mélange dans de l'eau pure les composés suivants : NH_3 , HCN , HF et S^{2-} .

À l'aide d'un diagramme de prédominance, écrire la réaction prépondérante.

Données : $\text{p}K_{\text{a}}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = \text{p}K_{\text{a}}(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,2$; $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$; $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 12,9$.

2) En considérant le diagramme de prédominance précédent, préciser si les réactions entre les réactifs suivants sont totales ou limitées, puis vérifier la réponse en calculant les constantes d'équilibre :

a) HF et CN^- ; b) NH_3 et HS^- ; c) NH_4^+ et S^{2-}

Exercice 11

On ajoute $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de soude (NaOH) en pastilles dans 250 mL d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$) à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

1) Quelle est la réaction prépondérante ? Est-elle totale ou limitée ?

2) Faire un bilan de matière et calculer le pH final de la solution.

Exercice 12

L'acide méthanoïque (HCO_2H) est un acide faible ($\text{p}K_{\text{a}} = 3,8$). Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide méthanoïque de concentration introduite C_0 :

1) $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

2) $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-4}$

Exercice 13

1) On dissout dans un litre d'eau $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ d'ammoniac NH_3 . Quel est le pH de la solution, sachant que $\text{p}K_{\text{a}}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$?

2) Un litre d'eau contient $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'ammoniac et $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'ammonium NH_4NO_3 . calculer le pH sachant que NH_4NO_3 se dissout dans l'eau de façon totale.

3) calculer le pH de $1,0 \text{ L}$ de solution contenant $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de nitrate d'ammonium.

Exercice 14

On veut préparer 200 mL d'une solution S de $\text{pH} = 8,9$, à partir de V_1 (en mL) d'une solution d'ammoniaque de concentration $C_1 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ et V_2 (en mL) d'une solution de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) de concentration $C_2 = 0,150 \text{ mol.L}^{-1}$.

1) calculer V_1 et V_2 .

2) Quelles sont les propriétés de la solution S ?

Exercice 15

Etude d'une solution d'acide phosphorique

On dispose de 250 mL d'une solution aqueuse d'acide phosphorique (H_3PO_4). Le pH de cette solution vaut 3,0.

- 1 - Définir un acide selon la théorie de Brönsted.
- 2 - Écrire l'équation de la réaction de l'acide phosphorique avec l'eau. Donner l'expression de sa constante d'équilibre puis calculer sa valeur. Commenter.
- 3 - Écrire les équations des réactions secondaires (deuxième et troisième dissociations et autoprotolyse de l'eau). Calculer les valeurs des constantes d'équilibres correspondantes.
- 4 - Vérifier que la concentration apportée en acide phosphorique de cette solution est $C = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données à 25°C :

$$pK_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1 \quad pK_{a2}(\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}) = 7,2 \quad pK_{a3}(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}) = 12,4$$

Exercice 16

L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide dont les trois pK_a valent respectivement 2, 2; 7, 2 et 12, 3.

1. Définir et tracer les domaines de prédominance de chacune des quatre formes de cet acide.
2. Une solution de NaH_2PO_4 à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a un pH de 4, 7.
 - (a) Quelle est l'espèce majoritaire ? Justifier qu'elle est largement majoritaire et en déduire une valeur approchée de la concentration de chaque espèce. Classer les espèces selon leur importance relative.
 - (b) Calculer exactement les concentrations de chaque espèce^I. Vérifier la cohérence avec le résultat précédent.

Exercice 17

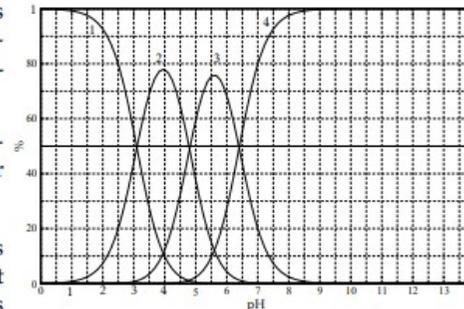
On considère les couples :

$\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$	$pK_a = 3,30$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$pK_a = 4,50$
$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$pK_a = 9,20$
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	$pK_a = 4,75$

1. Tracer un diagramme de prédominance de ces huit espèces.
2. Écrire les équations des réactions :
 - (a) de l'acide acétique CH_3COOH avec l'aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$,
 - (b) de l'acide nitreux HNO_2 avec l'ammoniaque NH_3 ,
 - (c) de l'aniline avec l'ion ammonium.
3. Déterminer les constantes d'équilibre de ces réactions.

Exercice 18

On donne sur la figure ci-contre le diagramme de distribution représentant les proportions des différentes formes acidobasiques de l'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (noté H_3A par la suite) en fonction du pH.



1. Quels sont les différents couples acidobasiques associés à l'acide citrique ? Identifier chacune des courbes.
2. En déduire les constantes pK_{a_i} relatives aux trois couples. Déterminer également ce que doit être le pH à l'intersection des courbes 1 et 3.
3. On prépare un volume $V = 250,0 \text{ mL}$ de solution en dissolvant 1,05 g d'acide citrique monohydraté $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
 - (a) Calculer la concentration c de la solution^{II}.
 - (b) Déterminer, à partir de c et du diagramme de distribution la composition du mélange à $\text{pH} = 4,5$.
4. Déterminer les équations $\% = f(\text{pH})$ des différentes formes de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ représentées sur la courbe.

1. Déterminer le pH :

- d'une solution d'acide chloroacétique à $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- d'une solution d'acide éthanoïque à $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2. Montrer, en adaptant le raisonnement du cours sur les acides faibles que le pH d'une solution de base faible de concentration c_B est :

- donné par $\text{pH} = (\text{p}K_a + \text{p}K_e + \log c_B)/2$ si cette valeur est suffisamment supérieure à $\text{p}K_a$,
- donné par $\text{pH} = \text{p}K_e + \log c_B$ si cette valeur est suffisamment inférieure à $\text{p}K_a$.

3. En déduire le pH :

- d'une solution d'ammoniaque à $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
- d'une solution de méthylamine à $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 19

On fournit les $\text{p}K_a$ de quatre couples acido-basiques :

$$\text{p}K_{a1} = \text{p}K(\text{HCO}_2\text{H}/\text{HCO}_2^-) = 3,7 \quad \text{p}K_{a2} = \text{p}K(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_2\text{AsO}_4^-) = 2,2$$

$$\text{p}K_{a3} = \text{p}K(\text{HClO}/\text{ClO}^-) = 7,5 \quad \text{p}K_{a4} = \text{p}K(\text{HBO}_2/\text{BO}_2^-) = 9,2$$

- 1) Tracer un diagramme de prédominance de ces différentes espèces acido-basiques.
- 2) Écrire l'équation bilan et déterminer la constante d'équilibre de la réaction de :
 - a) l'ion formiate HCO_2^- avec l'acide hypochloreux HClO ;
 - b) l'acide arsénique H_3AsO_4 avec l'ion borate BO_2^- ;
 - c) l'acide arsénique H_3AsO_4 avec l'ion formiate HCO_2^- .

Exercice 20

On prépare $V = 250,0 \text{ mL}$ de solution en dissolvant $n_1 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide nitreux et $n_2 = 8,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de formiate de sodium.

On donne : $\text{p}K_{a1} = \text{p}K_a(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,20$ et $\text{p}K_{a2} = \text{p}K_a(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) = 3,80$

- 1) Tracer le diagramme de prédominance des espèces mises en jeu.
- 2) Écrire l'équation-bilan de la réaction prépondérante et calculer sa constante.
- 3) Faire un bilan de matière en ne considérant que cette réaction et trouver l'avancement volumique de cette réaction lorsque l'équilibre est atteint.

3) Écrire les équations-bilans de toutes autres les réactions susceptibles de se produire. Déterminer leur constante de réaction. Conclure.

4) Déduire de ce qui précède les concentrations des différentes espèces. En déduire une valeur approchée du pH de la solution.

Exercice 21

Pour chacune des solutions suivantes, déterminer son pH (on cherchera les $\text{p}K_a$ des différents couples acido-basiques dans le document de cours) :

1. Solution d'acide chlorhydrique à $c_1 = 0,5 \text{ mol/L}$,
2. Solution de soude à $c_2 = 0,2 \text{ mol/L}$,
3. Solution d'acide fluorhydrique HF à $c_3 = 0,1 \text{ mol/L}$,
4. Solution d'hypochlorite de sodium (Na^+ , ClO^-) à $c_4 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Exercice 22

1. Justifier le caractère acide des espèces suivantes en écrivant la réaction de transfert de proton avec leur base conjuguée :
(a) HC_2O_4^- (b) CO_2 (c) SO_2 (d) NH_3OH^+
2. Justifier le caractère basique des espèces suivantes et écrire la réaction de transfert de proton avec leur acide conjugué :
(e) HC_2O_4^- (f) SO_3^{2-} (g) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
3. On donne les $\text{p}K_{Ai}$ des couples acidobasiques ci-dessus :
 $\text{p}K_{Aa} = 4,2$, $\text{p}K_{Ab} = 6,4$, $\text{p}K_{Ac} = 1,8$, $\text{p}K_{Ad} = 6,0$, $\text{p}K_{Ae} = 1,2$, $\text{p}K_{Af} = 7,1$, $\text{p}K_{Ag} = 4,6$.
Quel est l'acide le plus fort ? Le plus faible ? Quelle est la base la plus forte ? La plus faible ?
4. Comment peut-on qualifier l'espèce HC_2O_4^- ? Écrire les expressions des constantes d'acidité des couples (a) et (e).

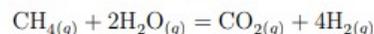
Exercice 23

La glycine est un acide aminé de formule $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$, noté AH. Il participe à deux couples acido-basiques : AH_2^+/AH de $pK_{A1} = 2,3$ et AH/A^- de $pK_{A2} = 9,6$.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution.
2. Déterminer l'état d'équilibre d'une solution aqueuse dans laquelle la glycine est introduite à la concentration initiale $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-1}$ mol/L. Quel est le pH de la solution ?

Exercice 24

La production la plus importante en tonnage de dihydrogène est issue du vaporéformage du méthane, décrit par l'équation de réaction suivante

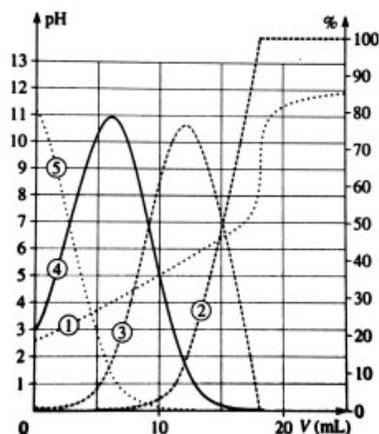


Pour isoler le dihydrogène, il faut éliminer le dioxyde de carbone du mélange gazeux. Une des solutions adoptées est d'absorber le CO_2 gazeux par une solution basique. La base employée est l'ion carbonate CO_3^{2-} (aq).

1. Ecrire l'équation de la réaction entre le dioxyde de carbone et les ions CO_3^{2-} en solution aqueuse. Justifier que cette réaction soit totale dans les conditions usuelles. Vérifier que c'est la réaction prépondérante de ce système chimique.
2. Dans quel domaine de pH se trouve le système en fin de réaction si les réactifs ont été introduits initialement en proportions stoechiométriques ?
3. Calculer le pH exact pour le vérifier.

Données : $pK_A(\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-) = 6,3$ $pK_A(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

Exercice 25



L'acide citrique est un triacide noté H_3A . On dose un volume $V_0 = 20,0$ mL d'acide citrique de concentration c_0 par une solution de soude de concentration $c = 0,050$ mol/L.

Le graphe ci-dessous est une simulation de ce dosage. On y a représenté le pH , ainsi que la distribution des différentes espèces de l'acide citrique.

Pour ne pas encombrer le graphique, la courbe $\frac{dpH}{dV}$ n'a pas été représentée. Elle admet un maximum en $V_e = 18,0$ mL.

1. Identifier chacune des courbes représentées.
2. Déterminer les pK_{Ai} de l'acide citrique. En déduire le diagramme de prédominance de ce diacide.
3. Montrer que les trois acidités de l'acide citrique sont dosées simultanément.
4. Ecrire la réaction de dosage et calculer sa constante d'équilibre.
5. Déterminer la concentration c_0 en acide citrique de la solution titrée.