

Réactions acido-basiques

Exercice n°1 (★)

On introduit dans 100 mL d'eau 1 mmol de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ solide.

1. Faire apparaître les différents diagrammes de prédominance. Les ions ammonium et sulfure peuvent-ils coexister ?
2. On mesure $pH = 9,2$. Calculer la composition de cette solution.
3. Est-il possible de justifier la valeur du pH ?

Données : $pK_{a1} = pK_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$ et $pK_{a2} = pK_a(\text{HS}^- / \text{S}^{2-}) = 13$

Exercice n°2 (★)

On considère le polyacide de formule H_3PO_4 , acide phosphorique, de pK_a successifs : $(2,1; 7,2; 12,4)$. Si l'on dispose d'une concentration initiale $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, dans une solution tamponnée à $pH = 7$, préciser les concentrations des différentes espèces formées.

Exercice n°3 (★)

L'ion phosphate PO_4^{3-} est une base faible. Elle est introduite en solution aqueuse sous forme de phosphate de sodium de concentration initiale $C_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.

On indique l'ion phosphate intervient dans le couple $\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}$ de pK_a égal à 12,3.

Exercice n°4 (★★)

L'acide formique de formule HCOOH (noté par la suite AH) est un monoacide faible pour lequel on donne $pK_a = 3,8$.

1. Dresser le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques en fonction du pH de la solution.
2. Calculer le taux de dissociation α de l'acide d'une solution aqueuse d'acide formique dont la concentration initiale est $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
3. Quelle est la valeur du pH mesurée pour la solution précédente ?

Exercice n°5 (★★)

On mélange 10 mL d'une solution d'acide acétique CH_3COOH (noté AcOH) avec 6 mL d'une solution de nitrite de sodium NaNO_2 , toutes les deux à la concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.

Données : $pK_{a1} = pK_a(\text{AcOH} / \text{AcO}^-) = 4,8$; $pK_{a2} = pK_a(\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-) = 3,2$

Exercice n°6 (★ ★)

Dans un litre d'eau à 298 K, on introduit 0,15 mol de chlorure d'hydrogène HCl, 0,1 mol d'hydrogénosulfure de sodium NaHS et 0,15 mol d'acétate de sodium CH₃COONa, noté de manière abrégée AcONa. Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique.

Données :

$$pK_{a1} = pK_a(\text{H}_2\text{S} / \text{HS}^-) = 7 ; pK_{a2} = pK_a(\text{HS}^- / \text{S}^{2-}) = 13 ; pK_{a3} = pK_a(\text{AcOH} / \text{AcO}^-) = 4,8$$

Exercice n°7 (★ ★)

Le dioxyde de soufre a un comportement de diacide dans l'eau. on considère ici que les espèces contenant l'élément soufre présentes en solution aqueuse sont : SO₂, HSO₃⁻ et SO₃²⁻. La température est fixée à 298 K. On étudie le dosage de V₀ = 10 mL d'une solution aqueuse de dioxyde de soufre de concentration C₀ par une solution aqueuse de soude de concentration C = 0,1 mol.L⁻¹. On note V le volume de soude versé. La courbe de pH présente deux sauts pour V₁ = 10 mL et V₂ = 20 mL.

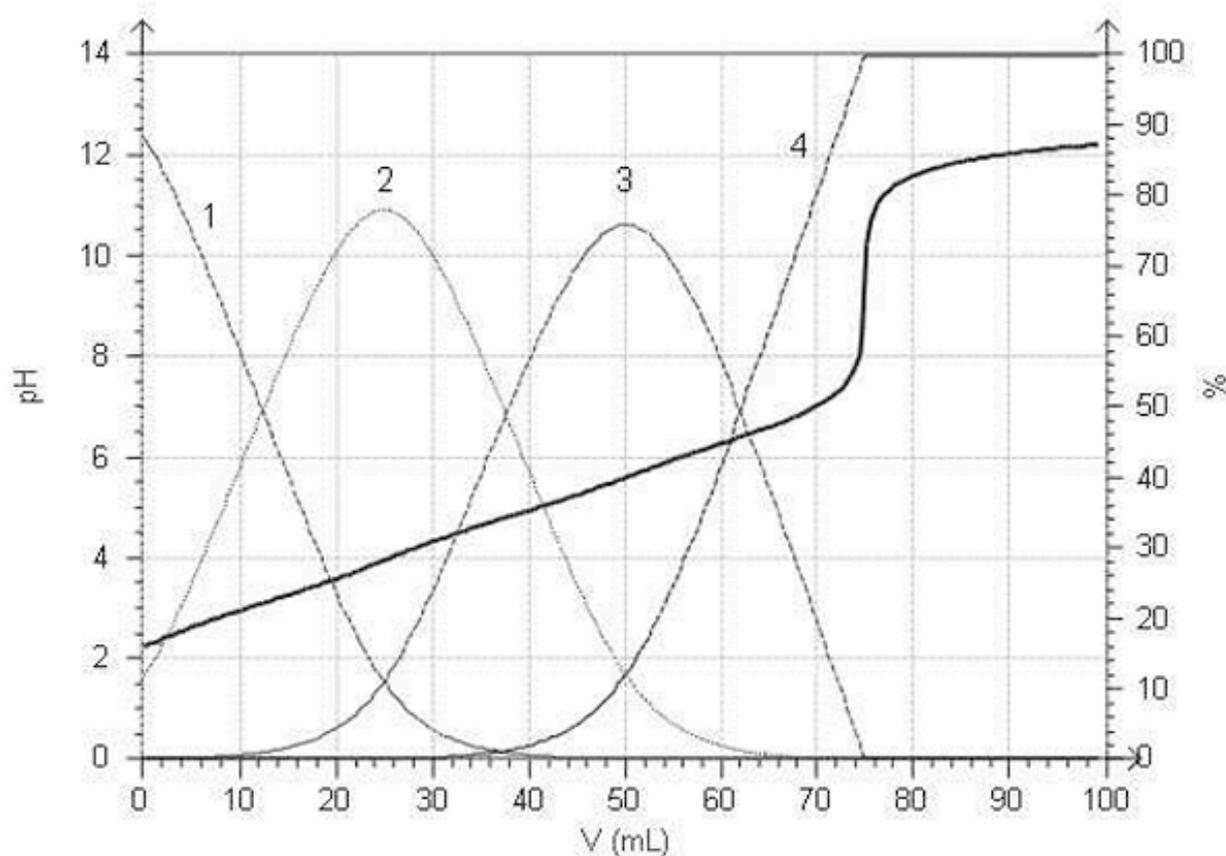
1. Écrire les équations réactions ayant lieu au cours du dosage. Calculer les valeurs de leurs constantes thermodynamiques d'équilibre.
2. Pourquoi observe-t-on au cours de ce dosage deux sauts de pH ? Calculer la valeur de la concentration en dioxyde de soufre.

Données : $pK_{a1} = pK_a(\text{SO}_2 / \text{HSO}_3^-) = 1,8 ; pK_{a2} = pK_a(\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}) = 7,2$

Exercice n°8 (★ ★ ★)

La limonade est une boisson contenant un acidifiant désigné par le code alimentaire européen E330 : il s'agit de l'acide citrique qui sera ici désigné sous la forme H₃A. Pour doser l'acide citrique de la limonade, le mode opératoire suivant est utilisé : à l'aide d'une trompe à eau, dégazer environ 80 mL de limonade en créant une dépression au-dessus du liquide constamment agité, pendant une dizaine de minutes. Prélever alors exactement 50 mL de limonade et les verser dans un erlenmeyer. Effectuer le dosage par de la soude à 0,1 mol.L⁻¹.

1. À quoi sert le dégazage ?
2. Quel matériel faut-il utiliser afin de prélever exactement 50 mL de limonade ?
3. La simulation du dosage de l'acide citrique par la soude est représentée ci-dessous. Les diagrammes de distribution des différentes espèces (H₃A, H₂A⁻, HA²⁻ et A³⁻) y sont également représentés.
Pour cette simulation, la concentration de l'acide citrique est 5.10⁻² mol.L⁻¹. Identifier les courbes 1 à 4.
4. Déterminer graphiquement les pK_a des différents couples.
5. Donner la (les) réaction(s) du dosage.
6. Expliquer pourquoi il n'y a qu'un seul saut de pH.
7. Lors du dosage, on obtient un volume à l'équivalence égal à 12 mL. Écrire la condition réalisée à l'équivalence et en déduire la concentration de l'acide citrique dans la limonade.



Exercice n°9 (★★★)

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 : le pH reste compris dans l'intervalle 7,36–7,44 en temps normal.

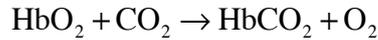
- Tracer le diagramme de prédominance des espèces H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , $CH_3CHOHCOOH$ et $CH_3CHOHCOO^-$ sur un même axe de pH .
- Le sang est en partie tamponné par le couple (H_2CO_3 / HCO_3^-) de concentration totale égale à $0,028 \text{ mol.L}^{-1}$. Sachant que le pH du sang vaut 7,4, calculer les concentrations en H_2CO_3 et HCO_3^- avec trois chiffres significatifs.
- Dans certains cas, après des efforts physiques intenses, des crampes apparaissent. Il se forme alors dans les muscles de l'acide lactique $CH_3CHOHCOOH$ qui est transféré dans le sang.
 - Écrire la réaction ayant lieu dans le sang et déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.
 - Dans le sang, avant l'effort musculaire et donc avant que l'équilibre décrit dans la question précédente ne s'établisse, les concentrations des différentes espèces sont les suivantes :

$$[HCO_3^-]_0 = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ; [H_2CO_3]_0 = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Après l'effort musculaire, dans un volume de 100 mL apparaît alors $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'acide lactique. Faire le bilan de matière, à l'équilibre, des différentes espèces

présentes dans le sang et en déduire alors la valeur du pH local du sang.
Conclure.

- c. Afin d'éviter cette variation du pH sanguin, l'hémoglobine (notée Hb), ainsi que le phénomène de respiration, interviennent pour éliminer l'excès de dioxyde de carbone dissous (H_2CO_3 correspond à du dioxyde de carbone dissous dans l'eau). Les échanges entre les gaz dissous dans le sang peuvent être modélisés par la réaction d'équation :



Expliquer comment la respiration permet de maintenir constante la valeur du pH sanguin.

Données : à $37^\circ C$, on a

$$pK_e = 13,7 \quad ; \quad pK_{a1} = pK_a(H_2CO_3 / HCO_3^-) = 6,1 \quad ; \quad pK_{a2} = pK_a(HCO_3^- / CO_3^{2-}) = 10,2 \quad ;$$

$$pK_{a3} = pK_a(CH_3CHOHCOOH / CH_3CHOHCOO^-) = 3,9$$