

TD Solutions aqueuses 02 : Acides bases

Exercice 1 – Étude de l'acide benzoïque

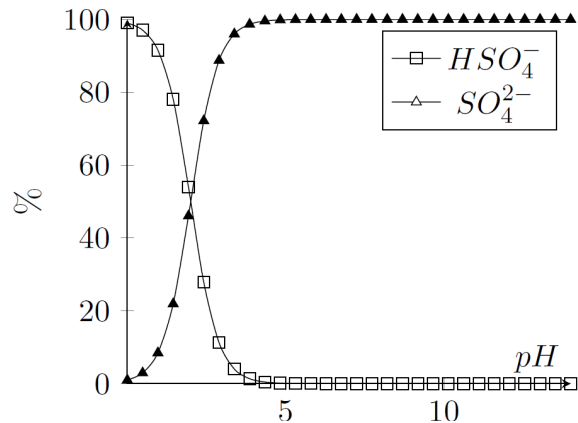
L'acide benzoïque est utilisé principalement en tant que conservateur alimentaire, sous la dénomination E210. Une solution d'acide benzoïque C_6H_5COOH de concentration en soluté apporée $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, a un pH de 3,1.

- Après avoir écrit la formule topologique de l'acide benzoïque, identifiez l'atome d'hydrogène responsable des propriétés acides de la molécule. Comment expliqueriez-vous la faible solubilité dans l'eau de cet acide, de $2,9 \text{ g.L}^{-1}$ à la température de 20°C ?
- Montrez que l'acide benzoïque est un acide faible.
- Déterminez le pK_A du couple acide benzoïque/ion benzoate.

Exercice 2 – Diagramme de distribution

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide, dont les couples successifs sont H_2SO_4/HSO_4^- et HSO_4^-/SO_4^{2-} . Le diagramme de distribution ci-dessous représente les proportions des différentes espèces en fonction du pH.

- Que peut-t-on dire de la première acidité de l'acide sulfurique ?
- Déterminez graphiquement le pK_A du couple HSO_4^-/SO_4^{2-} .



Exercice 3 – Diagramme de prédominance de l'acide phosphorique

L'acide phosphorique est un triacide de formule H_3PO_4 de pK_A successifs : 2,1 ; 7,2 et 12,4.

- Donnez les formules brutes des espèces associées aux différents pK_A .
- Tracez le diagramme de prédominance de l'acide phosphorique en prenant en compte chacune des quatre espèces phosphatées.
- On introduit 1,0 mole d'acide phosphorique dans 1,0 L d'eau. Sans variation de volume, on amène le pH de la solution à la valeur $pH = 5,0$. Déterminez les concentrations de chaque espèce phosphatée.

Exercice 4 – Calculs de pH

L'acide chlorhydrique est un acide fort dans l'eau, tandis que l'acide acétique est un acide faible caractérisé par le pK_A suivant : $pK_A(CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-) = 4,8$.

- Calculez le pH d'une solution d'acide chlorhydrique à $c = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Calculer le pH d'une solution d'acide acétique à $c' = 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Calculer le pH d'une solution mélangeant de l'acide chlorhydrique à $c = 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de l'acide acétique à $c' = 1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 5 – Détermination d'un pK_A par conductimétrie

On veut déterminer le pK_A de l'acide acétique par conductimétrie. Pour cela, on mesure la conductance G d'une solution étalon de chlorure de potassium à $0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. La température de la solution utilisée est $T = 18,0^\circ\text{C}$. À cette température, la conductivité molaire limite de la solution étalon vaut $\gamma_e = 11,19 \text{ mS.cm}^{-1}$. On trouve $G_e = 9,41 \text{ mS}$. On mesure ensuite la conductance G d'une solution d'acide acétique dont la concentration c a été déterminée avec précision : $c = 3,86 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $G = 2,80 \cdot 10^{-3} \text{ S}$. On dispose de la donnée suivante : $\lambda^\circ(CH_3CO_2^-) + \lambda^\circ(H_3O^+) = 390 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$

- Déterminez la constante K_{cel} de la cellule utilisée. Déduisez-en la conductivité σ de la solution.
- Écrivez l'équation bilan de l'équilibre de dissociation de l'acide acétique dans l'eau. En notant α son coefficient de dissociation, exprimer la constante d'acidité de cet acide en fonction de ce coefficient.
- Déduisez des mesures précédentes le coefficient de dissociation de l'acide acétique ainsi que sa constante d'acidité.

Exercice 6 – Préparation d'une solution tampon

On désire préparer une solution tampon de $\text{pH} = 6,2$ et de concentration totale en phosphore $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Pour cela, on utilise du dihydrogénophosphate de sodium hydraté $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ de masse molaire $M_1 = 336 \text{ g.mol}^{-1}$. Dans une fiole jaugée de volume $V = 1,0 \text{ L}$, on verse de l'eau distillée puis on introduit une masse m_1 de dihydrogénophosphate de sodium hydraté, on mélange. On ajoute une masse m_2 d'hydroxyde de sodium de masse molaire $M_2 = 40 \text{ g.mol}^{-1}$ et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. On dispose des pK_a suivants à 25°C : $\text{pK}_a (\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1$, $\text{pK}_a (\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}) = 7,3$ et $\text{pK}_a (\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}) = 12,4$.

1. Calculez la masse m_1 à introduire pour obtenir une solution de concentration totale en phosphore $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.
2. Quelles sont les espèces de H_3PO_4 présentes dans la solution tampon à ce pH ? Justifiez votre réponse.
3. Écrivez l'équation de la réaction que se produit lorsque l'on rajoute l'hydroxyde de sodium. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
4. Exprimez les concentrations en H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} en fonction des quantités de matière n_1 et n_2 en H_2PO_4^- et NaOH respectivement introduites et du volume V .
5. Exprimez le pH de la solution en fonction de n_1 , n_2 et de la (des) constante(s) de réaction concernées.
6. Déduisez-en la valeur de la masse m_2 à ajouter pour obtenir un pH égal à $6,2$.

Exercice 7 – Simulation du dosage de l'acide citrique

L'acide citrique est un triacide noté H_3A . On dose un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ d'acide citrique de concentration c par une solution de soude de concentration $c_b = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$. La simulation de ce dosage est donnée ci-contre. L'abscisse associée au maximum de la dérivée du pH par rapport au volume, non représentée sur le graphe, a pour abscisse $V_{\text{eq}} = 18,0 \text{ mL}$.

1. Identifiez les courbes numérotées de 1 à 5.
2. Déterminez les différents volumes équivalents puis déterminez la concentration de cet acide.
3. Déterminez les pK_A successifs de l'acide citrique.
4. Montrez que les trois acidités de l'acide citrique ne sont pas dosées séparément. Écrivez les équations bilan correspondantes et leurs constantes de réaction respectives.
5. Retrouvez par un calcul le pH initial.

