

# Exercices – Réactions acido-basiques

## Ex-SA2.1 Diagramme de prédominance et acide malonique [C26/259] [C6/129]

L'acide malonique de formule  $HO_2C - CH_2 - CO_2H$  (noté  $H_2A$ ) est un diacide caractérisé par les constantes  $pK_{a1} = 2,85$  et  $pK_{a2} = 5,80$ .

- 1) Écrire les équations-bilans 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 caractérisées par : **a)**  $pH = 3,50$  ; **b)**  $[H_3O^+] = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ; **c)**  $[HO^-] = 5,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$
- 3) Exprimer la conservation de la matière (« A » en concentration totale  $C_A$ ) en fonction des pourcentages des concentrations :  $\alpha(H_2A) = \frac{[H_2A]}{C_A}$ ,  $\alpha(HA^-) = \frac{[HA^-]}{C_A}$  et  $\alpha(A^{2-}) = \frac{[A^{2-}]}{C_A}$ .
- 4) On pose  $x = \frac{[HA^-]}{[H_2A]}$  et  $y = \frac{[A^{2-}]}{[H_2A]}$ . En déduire la relation entre  $\alpha(H_2A)$ ,  $x$  et  $y$ .
- 5) Quelle est la composition d'une solution dont le  $pH$  est égal à 3,50 ?

Rép : 4)  $\alpha(H_2A)(\frac{1}{x} + 1 + y) = 1$  ; 5)  $\alpha(H_2A) \simeq 18,2\%$ ,  $\alpha(HA^-) \simeq 81,4\%$ ,  $\alpha(A^{2-}) \simeq 0,4\%$

## Ex-SA2.2 Solution d'ammoniac [C12/122]

Pour le couple acido-basique  $NH_4^+/NH_3$  :  $pK_A = 9,2$

- 1) Représenter le diagramme de prédominance de ce couple.
- 2) Quelle quantité de matière  $n$  d'ammoniac faut-il ajouter à  $V = 1 \text{ L}$  d'eau (sans variation de volume) pour avoir  $pH = 11,0$  ?
- 3) On dissout dans un litre d'eau  $10^{-5} \text{ mol}$  d'ammoniac. Quel est le  $pH$  de la solution ?

Rép : 2)  $n = 0,063 \text{ mol}$  ; 3)  $pH \simeq 8,8$

## Ex-SA2.3 Constantes de réactions acido-basiques [C7/67]

On fournit les  $pK_a$  de quatre couples acido-basiques :

$$pK_{a1} = pK(HCO_2H/HCO_2^-) = 3,7 \quad pK_{a2} = pK(H_3AsO_4/H_2AsO_4^-) = 2,2$$

$$pK_{a3} = pK(HClO/ClO^-) = 7,5 \quad pK_{a4} = pK(HBO_2/BO_2^-) = 9,2$$

- 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  $HCO_2^-$ .

Rép : 2)  $K_a = 1,6 \cdot 10^4$  ;  $K_b = 1,0 \cdot 10^7$  ;  $K_c = 32$

## Ex-SA2.4 Réaction prépondérante [C26/260]

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 :  $pK_{a1} = pK_a(HNO_2/NO_2^-) = 3,20$  et  $pK_{a2} = pK_a(HCOOH/HCOO^-) = 3,80$

- 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.

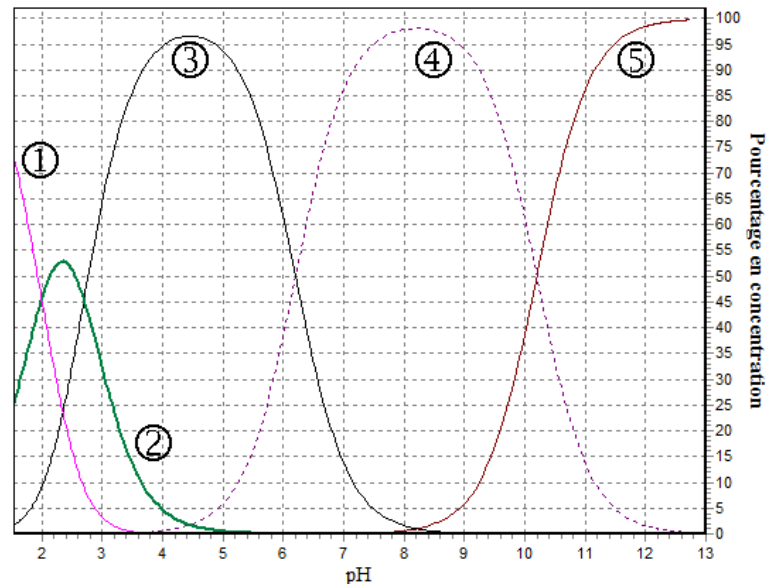
Rép : 4)  $[NO_2^-] = [HCOOH] = 0,115 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[HCOO^-] = 0,205 \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[HNO_2] = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $pH \simeq 4,05$

**Ex-SA2.5** Diagramme de distribution de l'EDTA

[C12/122] [C26/259]

L'EDTA (acide éthylène diammine tétraacétique)  $H_4Y$  est un tétraacide dont on donne le diagramme de répartition des espèces ci-contre.

Attribuer chaque courbe à une espèce et déterminer les  $pK_a$ .

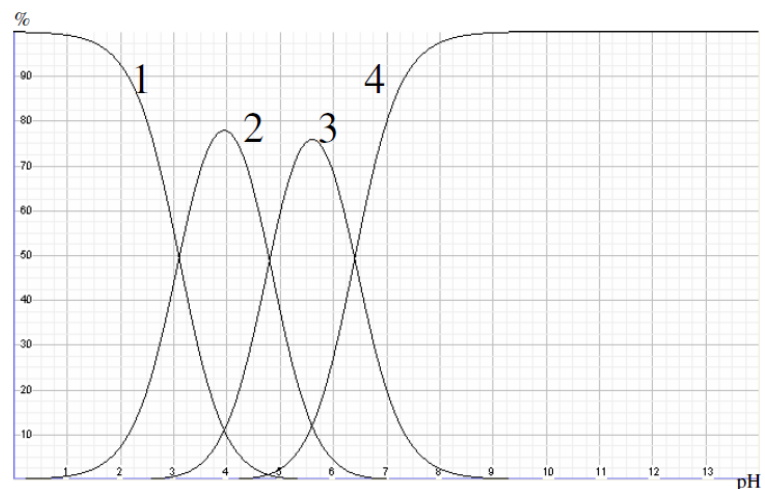
**Ex-SA2.6** Diagramme de distribution de l'acide citrique [C26/259]

L'acide citrique de formule  $C_6H_8O_7$  est un triacide noté  $H_3A$ . Le document ci-après 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  $pK_{ai}$  et  $K_{ai}$  relatives aux trois couples mis en jeu.

3)  $V = 250,0 \text{ mL}$  de solution ont été préparés en dissolvant  $m = 1,05 \text{ g}$  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  $pH = 4,50$  en supposant qu'il n'y a pas eu de dilution.

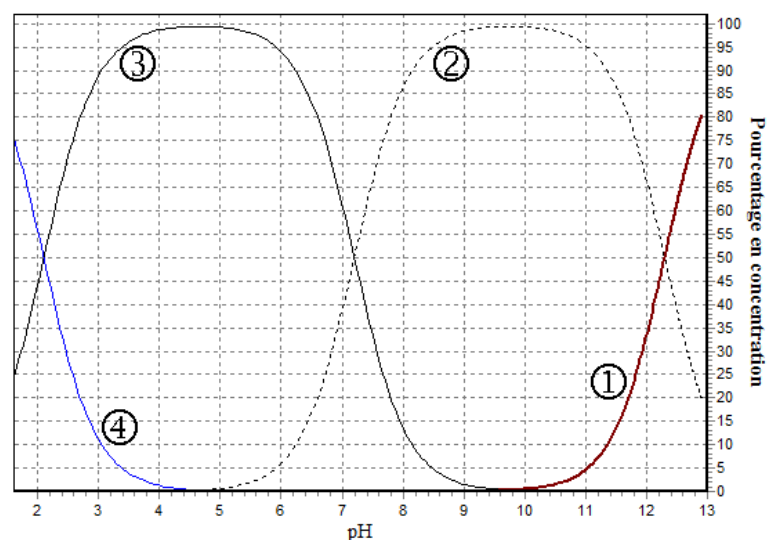


Rép : 2.a)  $C = 2,10 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ; 2.b)  $[H_3A] = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[H_2A^-] = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[HA^{2-}] = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $[A^{3-}] = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

**Ex-SA2.7** Diagramme de distribution de l'acide orthophosphorique [C7/67]

L'acide orthophosphorique de formule  $H_3PO_4$  est un triacide noté  $H_3A$ . Le document ci-contre donne son diagramme de distribution en fonction du  $pH$ . Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant lorsque le  $pH$  varie.

- 1) Identifier chacune des courbes.
- 2) En déduire les constantes  $pK_{ai}$  et  $K_{ai}$  relatives aux trois couples mis en jeu.
- 3) Déterminer les domaines de  $pH$  pour lesquels :



a)  $\%H_3PO_4 = 90\%$ ; b)  $\%HPO_4^{2-} = 90\%$

4) Quelle est la composition d'un mélange obtenu par addition d'un volume  $V_0 = 10,0 \text{ mL}$  d'une solution commerciale d'acide orthophosphorique dans de l'eau distillée de manière à obtenir un volume  $V = 2 \text{ L}$  de solution lorsque le  $pH$  du mélange a la valeur  $pH = 3,0$ ? La solution commerciale d'acide phosphorique a une densité  $d = 1,71$  et contient  $P = 85\%$  en masse d'acide orthophosphorique.

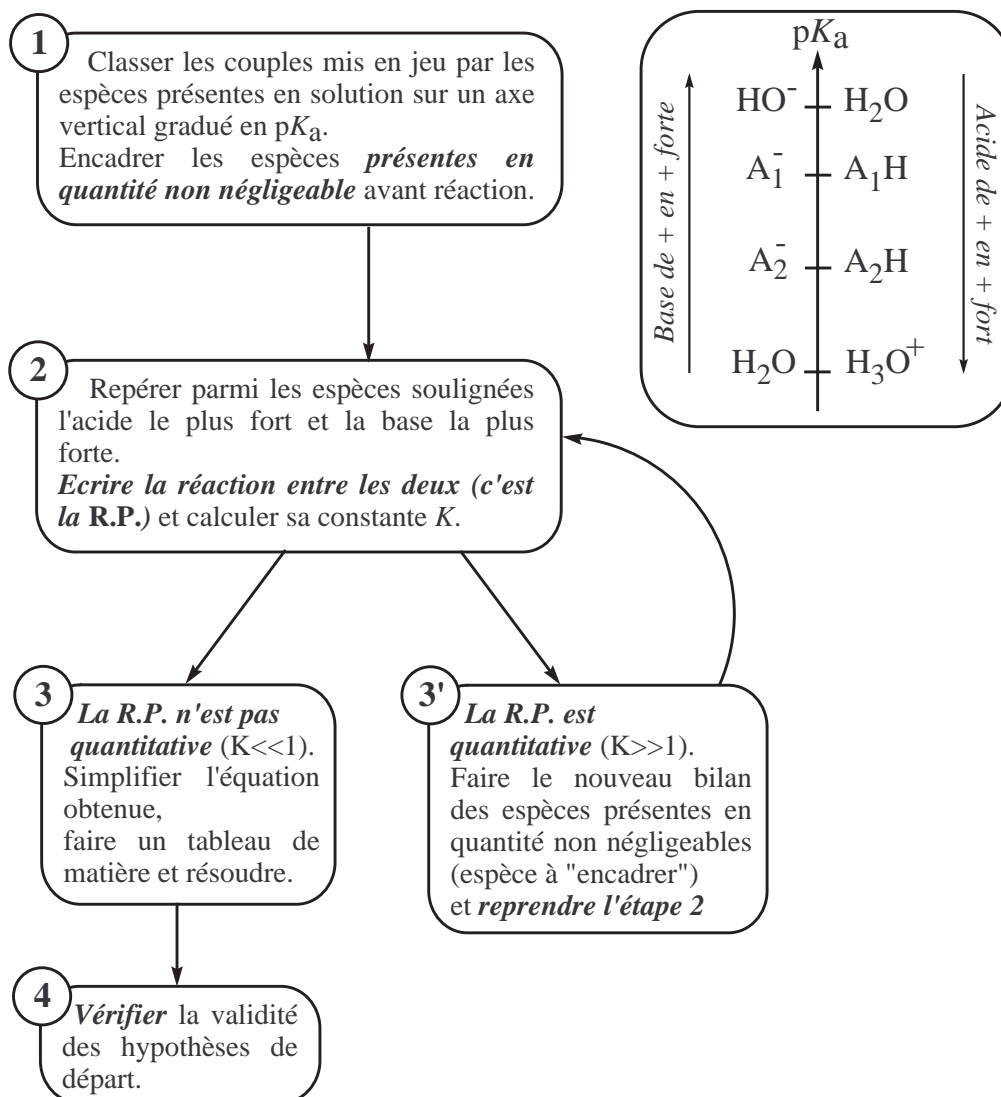
Données :  $\mu(H_2O) = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$ ;  $M(H_3PO_4) = 98,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Réponses : 2) ex :  $H_3A/H_2A^-$  :  $pK_{a1} = 2,1$  et  $K_{a1} = 7,9.10^{-3}$ ; 4) indication : se servir de la valeur de  $pH$ ;  $[H_2PO_4] = 11\%C = 8,15.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , ...,  $[PO_4^{3-}] = 1,7.10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$

### ■ Méthode : utilisation de la réaction prépondérante (RP)

◇ **Définition** : La réaction prépondérante (R.P.) est la réaction qui est principalement responsable du changement de composition du système chimique. C'est donc celle qui a l'avancement le plus important.  
La R.P. a lieu entre l'acide le plus fort en solution et la base la plus forte présents en solution.

**En pratique** : l'acide le plus fort est celui du couple de  $pK_a$  le plus petit (éventuellement  $H_3O^+$  ou  $H_2O$ ) et la base la plus forte appartient au couple de  $pK_a$  le plus élevé (éventuellement  $H_2O$  ou  $HO^-$ ).



**Ex-SA2.8** [C3/122]

On dissout  $n = 10^{-2}$  moles de  $H_2S$  dans  $V = 1 L$  d'eau. Pour les couples  $H_2S/HS^-$  et  $HS^-/S^{2-}$  les  $pK_a$  dans l'eau à  $25^\circ C$  sont respectivement 7 et 13.

Calculer le  $pH$  de la solution.

Rép :  $pH = 4,5$

**Ex-SA2.9** [C3/122]

Pour les couples  $CO_2/HCO_3^-$  et  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$  les  $pK_a$  dans l'eau à  $25^\circ C$  sont respectivement 6,4 et 10,3.

Calculer le  $pH$  d'une solution d'hydrogencarbonate de sodium à  $C_0 = 0,1 mol.L^{-1}$ .

Rép :  $pH = 8,3$

**Ex-SA2.10** [C3/122]

Soit le triacide  $H_3PO_4$  mis en solution à la concentration initiale  $10^{-2} mol.L^{-1}$  ( $C_0$ ).

On donne les  $pK_a$  :

$$pK_{a1} = pK_a(H_3PO_4/H_2PO_4^-) = 2,1;$$

$$pK_{a2} = pK_a(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7,2;$$

$$pK_{a3} = pK_a(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) = 12,1.$$

**Ex-SA2.13 Mélanges** [C15/139]

On réalise la dissolution dans l'eau des composés suivants :

-  $C_1 = 3.10^{-4} mol.L^{-1}$  d'acide sulfurique (considéré comme un diacide fort, la basicité de  $SO_4^{2-}$  est ignorée dans cet exercice).

-  $C_2 = 2.10^{-4} mol.L^{-1}$  d'acide nitrique (acide nitrique : monoacide fort).

-  $C_3 = 1.10^{-4} mol.L^{-1}$  d'acide chlorhydrique (monoacide fort).

-  $C_4 = 2.10^{-4} mol.L^{-1}$  d'ammoniac  $NH_3$  ( $pK_a$  du couple  $NH_4^+/NH_3 = 9,2$ ).

1) Calculer le  $pH$  de la solution.

2) Refaire le calcul en prenant pour l'ammoniac  $NH_3$  la concentration  $C'_4 = 7.10^{-4} mol.L^{-1}$

2) Refaire le calcul en prenant pour l'ammoniac  $NH_3$  la concentration  $C''_4 = 9.10^{-4} mol.L^{-1}$

Rép : 1)  $pH = 3,2$ ; 2)  $pH = 3,7$ ; 3)  $pH = 6,1$

## ■ Exercices et problèmes de concours

**Ex-SA2.14 Couple acide nitreux/ion nitrite** [ $\leq$ ENSTIM 2005] [C15/137]

L'acide nitreux  $HNO_2$  et l'ion nitrite  $NO_2^-$  forment un couple acido-basique de  $pK_a = 3,3$ .

1) Écrire l'équation-bilan de la réaction d'équilibre acido-basique de l'acide nitreux sur l'eau. Exprimer sa constante d'équilibre en fonction des concentrations des espèces mises en jeu.

2) Donner le diagramme de prédominance des espèces  $HNO_2$  et  $NO_2^-$  en fonction du  $pH$ .

3) Lors du dosage (suivi par conductimétrie) d'un volume  $V_0$  d'acide nitreux en concentration  $C_0$  par de la soude concentrée (concentration  $C \gg C_0$ ), on observe avant le point d'équivalence, une croissance quasi-linéaire de la conductivité en fonction du volume versé  $v$ , puis, après l'équivalence, une autre variation linéaire plus importante que la précédente. Interpréter ces faits.

Données : Conductivités limites molaires ioniques  $\lambda_i^0$  à  $298 K$  :

Ion	$H_3O^+$	$Na^+$	$HO^-$	$NO_2^-$
$\lambda^0$ (en $S.cm^2.mol^{-1}$ )	349,6	50,10	199,1	71,8

**Ex-SA2.15 Solution aqueuse d'ammoniac** [ $\leq$ ENSTIM 2002] [C15/137]

On dose  $V_b = 10 mL$  d'ammoniac (solution aqueuse d'ammoniac) de  $pK_A = 9,2$  (à  $T = 298 K$ )

Calculer le  $pH$  de la solution.

Rép :  $pH = 2,2$

**Ex-SA2.11** [C3/122]

Calculer le  $pH$  d'une solution à  $C_0 = 0,1 mol.L^{-1}$  de  $NH_3$ . On donne le  $pK_a$  du couple  $NH_4^+/NH_3$  dans l'eau à  $25^\circ C$  : 9,2.

Rép :  $pH = 11,1$

**Ex-SA2.12** [C3/122]

À partir de  $V_A = 30 mL$  d'une solution de  $H_3PO_4$  à  $C_A = 0,10 mol.L^{-1}$  et d'une solution de soude à  $C_B = 0,50 mol.L^{-1}$ , on veut préparer une solution tampon de  $pH = 6,9$ .

On donne les  $pK_a$  :

$$pK_{a1} = pK_a(H_3PO_4/H_2PO_4^-) = 2,1;$$

$$pK_{a2} = pK_a(H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}) = 7,2;$$

$$pK_{a3} = pK_a(HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}) = 12,1.$$

Quel est le volume  $V_B$  de solution de  $NaOH$  à ajouter aux  $30 mL$  de  $H_3PO_4$  pour obtenir la solution tampon désirée ?

Rép :  $V_B = 8 mL$

de concentration  $C_b$  inconnue par une solution d'acide chlorhydrique de concentration égale à  $C_a = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ . La réaction est suivie par conductimétrie en mesurant la conductivité  $\sigma$  de la solutions au fur et à mesure de l'addition d'acide chlorhydrique. La réaction est parallèlement suivie par  $pH$ -métrie (mesure du  $pH$  au cours du même ajout). On désigne par  $V_a$  (en  $mL$ ) le volume d'acide chlorhydrique versé.  $\lambda_i^0$  désigne la conductivité molaire de l'ion  $i$  (à dilution infinie), assimilée ici à la conductivité molaire de l'ion  $i$ .

**Données :** Conductivités molaires (à dilution infinie) à  $T = 298 \text{ K}$  :

Ion	$H_3O^+$	$NH_4^+$	$Cl^-$	$HO^-$
$\lambda^0$ (en $mS.m^2.mol^{-1}$ )	34,98	7,34	7,63	19,95

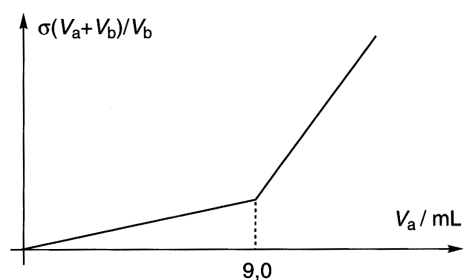
1) Écrire l'équation-bilan de la réaction de titrage, calculer sa constante d'équilibre à  $T = 298 \text{ K}$  et conclure sur son utilisation en tant que réaction de titrage. Quelle autre caractéristique doit posséder une réaction pour être utilisée comme réaction de titrage ?

2) On dresse l'évolution de  $\sigma \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b} = f(V_a)$  au cours de l'ajout de la solution d'acide chlorhydrique.

Rappeler le lien entre la conductance  $G$  de la cellule du conductimètre (constante de cellule  $K$ ) plongée dans la solution et sa conductivité  $\sigma$ . Préciser les unités utilisées.

Quel est l'intérêt du suivi de  $\sigma \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b}$  plutôt que l'évolution de la conductivité  $\sigma$  ?

L'évolution obtenue est fournie ci-contre.



3) Définir l'expression « équivalence d'un titrage ».

En déduire la concentration  $C_b$  d'ammoniaque. Justifier *sans calcul* l'allure de cette courbe.

4) Calculer numériquement le coefficient directeur de la droite correspondant à la première partie de la courbe (volume d'acide chlorhydrique ajouté le plus faible).

5) On s'intéresse ici au suivi  $pH$ -métrique de ce titrage. Calculer numériquement le  $pH$  initial de la solution d'ammoniaque. Calculer le  $pH$  de la solution à l'équivalence du titrage.

**Rép : 3)**  $C_a \cdot V_{a,eq} = C_b \cdot V_b$ ; **4)**  $\sigma \cdot \frac{V_a + V_b}{V_b} = (\lambda_{NH_4^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) \cdot \frac{V_a}{V_b} \cdot V_a = p \cdot V_a$  avec  $p = 15,0 \cdot 10^4 \text{ S.m}^{-4}$ ;

**5)**  $pH = 5,3$

### Ex-SA2.16) $pH$ du sang et effort musculaire [CCP TSI 2005] [C15/138]

Le  $pH$  du sang est tamponné par le couple  $H_2CO_3/HCO_3^-$ .

Dans le sang d'une personne au repos, les concentrations en  $HCO_3^-$  et  $H_2CO_3$  sont respectivement de  $C_b = 0,0270 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $C_a = 0,0014 \text{ mol.L}^{-1}$ .

1) Que signifie le terme « tamponné » ? D'où proviennent, à votre avis, les espèces carbonées présentes dans le sang ?

2) Calculer le  $pH$  du sang à l'état de repos.

3) Montrer que la concentration de l'espèce  $CO_3^{2-}$  est négligeable.

4) Au cours d'efforts physiques importants, il se forme de l'acide lactique, noté  $AH$ , dans les muscles. Cet acide passe dans le sang. Écrire la réaction qui peut avoir lieu entre les espèces contenues dans le sang et l'acide lactique. Calculer sa constante d'équilibre.

5) Après un effort musculaire violent, de l'acide lactique passe dans le sang à raison de  $C'_a = 0,0030 \text{ mol.L}^{-1}$ . Calculer à l'équilibre les concentrations en  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$ ,  $AH$  et  $A^-$  (en supposant que les concentrations initiales en acide carbonique  $H_2CO_3$  et en ions hydrogénocarbonate  $HCO_3^-$  sont fixées dans le sang). Déduire la valeur du  $pH$  sanguin dans ces conditions.

6) Ce  $pH$  est en fait régulé par les concentrations des espèces carbonées ; à votre avis comment ?

**Données :** (à  $T = 298 \text{ K}$ ) : L'acide lactique est un monoacide faible de constante d'acidité  $K_A = 1,38 \cdot 10^{-4}$ .  $H_2CO_3$  (ou  $CO_2$ ,  $H_2O$ , encore noté  $CO_{2(aq)}$ ) est un diacide faible de constantes d'acidité  $K_{A1} = 4,3 \cdot 10^{-7}$  et  $K_{A2} = 5,6 \cdot 10^{-11}$ . Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$ .

**Rép :** 2)  $pH = 7,7$ ; 3)  $[CO_3^{2-}] = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ; 4)  $K = 321$ ; 5)  $pH = 7,1$

**Sources :**

- [C1] Pierre Grécias, *Chimie MPSI PTSI*, Référence Prépas, Tec&Doc, Lavoisier, 2009.
- [C2] Ludovic Tresnard (dir.), *Chimie MPSI PTSI*, Belin, 2004.
- [C3] Anthony Bourgeais et al., *Chimie MPSI PTSI PCSI option PSI*, Nathan, 2007.
- [C4] Isabelle Chemin, Alexandre Chemin, *Chimie MPSI PCSI PTSI*, Pas à Pas en Prépa, Ellipses, 2004.
- [C5] Simon Beaumont, *Tous les exercices de chimie PCSI*, EdiScience, 2007.
- [C6] André Durupthy (dir.), *Chimie MPSI PTSI PCSI option PSI*, HPrépa, Hachette supérieur, 2003.
- [C7] André Durupthy (dir.), *Exercices et problèmes de Chimie MPSI PTSI*, HPrépa, Hachette supérieur, 2003.
- [C8] Frédéric Grün, *Chimie*, Les recettes de Sup, Ellipses, 2008.
- [C9] Kévin Moris et al., *Chimie, cours compagnon PCSI*, J'intègre, Dunod, 2009.
- [C10] Jacques Mesplède, *Chimie PCSI*, Les nouveaux précis Bréal, Bréal, 2003.
- [C11] Marie Gruia, Michèle Polisset, *Exercices corrigés de chimie générale*, PCEM, Ellipses, 2000.
- [C12] Stéphane Rédoglia, Lionel Uhl, *Les Mille et Une questions de la chimie en prépa MPSI PCSI PTSI (SI)*, Ellipses, 2006.
- [C13] Dimitri Lobadowsky, *Chimie*, Methodix, Ellipses, 2000.
- [C14] Nicolas Lescure, Bruno Mombelli, *Chimie avec Maple PCSI*, J'intègre, Dunod, 1999.
- [C15] Bruno Fosset et al., *Exercices et problèmes corrigés, Chimie PCSI*, J'intègre, Dunod, 2007.
- [C16] Paul Arnaud, *Chimie physique : Cours*, Dunod, 19998.
- [C17] Paul Arnaud, *Chimie physique : Exercices résolus*, Dunod, 19998.
- [C18] René Didier, Pierre Grécias, *Chimie Sup. MPSI et PTSI*, Tec&Doc, Lavoisier, 1995.
- [C19] Pierre Grécias, Vincent Tejedor, *Chimie MPSI PTSI*, Méthodes & Annales, Tec&Doc, Lavoisier, 2009.
- [C20] Thierry Finot (dir.), *Physique Chimie PTSI*, Prépas Sciences, Ellipses, 2009.
- [C21] Kotz, Treichel Jr., *Chimie des solutions*, de Boeck, 2006.
- [C22] Kotz, Treichel Jr., *Chimie générale*, de Boeck, 2006.
- [C23] Atkins, Jones, *Principes de chimie*, de Boeck, 2008.
- [C24] McQuarrie, Rock, *Chimie générale*, de Boeck, 2007.
- [C25] Gruia, Polisset, *Exercices corrigés de Chimie générale*, Ellipses, 2007 (collection PCEM).
- [C26] André Durupthy (dir.), *Chimie MPSI PTSI PCSI option PSI*, HPrépa, Hachette supérieur, 1995.