Travaux dirigés de Chimie n° 5

Acides Bases

Exercice 1 : Dissolution de l'acide perchlorique

On dissout de l'acide perchlorique, $HClO_{4(s)}$ dans l'eau. Il s'agit d'un acide fort.

1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide perchlorique avec l'eau. Cette transformation est-elle totale ou équilibrée ?
2. On dissout une masse $m = 0{,}10$ g de cet acide dans 1 L d'eau. On supposera que le volume de la solution obtenue reste $V = 1{,}0$ L. Déterminer la composition du système à l'état final ?
3. En déduire la valeur du pH de la solution. Calculer la concentration des ions hydroxydes.

Données : $M(Cl) = 35{,}5\ \mathrm{g.mol^{-1}}$; $M(H) = 1\ \mathrm{g.mol^{-1}}$; $M(O) = 16\ \mathrm{g.mol^{-1}}$

Exercice 2 : L'ion hydrogénocarbonate.

L'ion hydrogénocarbonate a pour formule chimique HCO_3^-. C'est un ampholyte qui appartient aux couples acido-basiques suivantes :

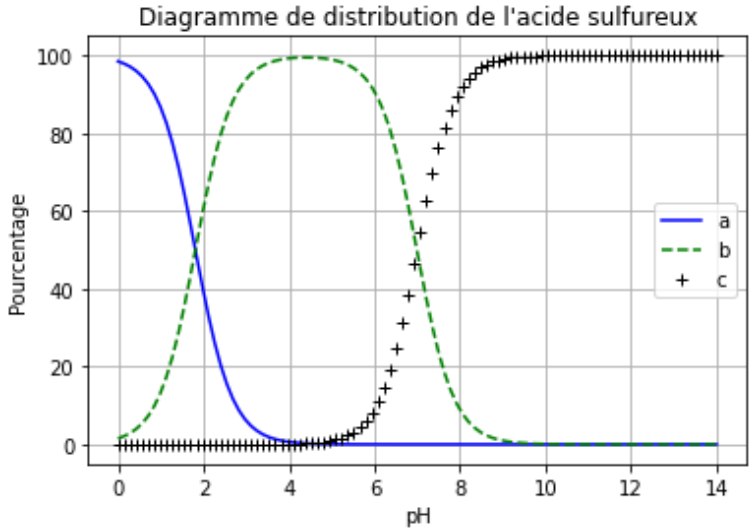
- $H_2CO_{3(aq)}/\ HCO_{3(aq)}^-$ auquel on associe la constante d'acidité K_{A1}.
- $HCO_{3(aq)}^-/\ CO_{3(aq)}^{2-}$ auquel on associe la constante d'acidité K_{A2}.

1. Donner l'expression des constantes d'acidités K_{A1} et K_{A2} en fonction des concentrations.
2. Préciser sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance des différentes espèces.
3. 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. $[H_3O^+]_{S_2} = 2{,}5.10^{-8}\ \mathrm{mol.L^{-1}}$.
   c. $[HO^-]_{S_3} = 5{,}2.10^{-2}\ \mathrm{mol.L^{-1}}$.

Données : $pK_{A1} = 6{,}4$; $pK_{A2} = 10{,}3$.

Exercice 3 : Diagramme de distribution de l'acide sulfureux

L'acide sulfureux H_2SO_3 est un diacide. Le document ci-dessous donne son diagramme de distribution en fonction du pH.



1. Ecrire les 2 couples acides/bases mis en jeu.
2. En expliquant votre démarche, attribuer chaque courbe de distribution (a, b et c) à une espèce chimique (H_2SO_3, HSO_3^-, SO_3^{2-}).

3. A l'aide du diagramme de distribution déterminer les pK_A des couples successifs de l'acide sulfureux.
4. Représenter le diagramme de prédominance associé.
5. On dispose d'une solution de $pH = 6$ de concentration totale en espèces soufrées égale à $c = 0{,}1\ \text{mol.L}^{-1}$ Déterminer la composition de la solution par lecture des courbes de distribution.

Exercice 4 : Réaction acido-basique.

On prépare 200,0 mL de solution en dissolvant :

$2{,}00.10^{-2}$ mol de chlorure d'anilinium $(C_6H_5NH_3^+ + Cl^-)$
et $3{,}00.10^{-2}$ mol de borate de sodium $(Na^+ + BO_2^-)$

Données : $pK_A(C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2) = 4{,}50$ $pK_A(HBO_2/BO_2^-) = 9{,}20$

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

Exercice 5 : Acidité des eaux de pluie.*

Le pH des eaux de pluie est généralement compris entre 4 et 5,5. Cette acidité est due aux constituants et polluants de l'atmosphère. Une « sur-acidité » des eaux de pluie peut avoir des conséquences dramatiques sur les êtres vivants.

Le dioxyde de carbone gazeux se solubilise dans l'eau selon l'équilibre (1):

$$\textbf{(1)} \qquad CO_{2(g)} = CO_{2(aq)} \qquad K_1 = 3{,}60.10^{-2} \text{ à } 25°C$$

Puis le dioxyde de carbone aqueux peut réagir avec l'eau pour libérer des ions oxonium (seule la première acidité sera considérée). L'acidité due au dioxyde de carbone gazeux peut donc s'interpréter à partir de l'équation chimique (2) :

$$\textbf{(2)} \qquad CO_{2(g)} + 2H_2O(l) = HCO_{3(aq)}^- + H_3O^+ \qquad K_2$$

1. Exprimer la constante d'acidité K_{A1} du couple $CO_{2(aq)}/\ HCO_{3(aq)}^-$ en fonction des concentrations.
2. En déduire l'expression de la constante K_2 de l'équilibre (2) en fonction de K_1 et $K_{A,1}$ puis calculer sa valeur à 25°C.
3. La pression partielle moyenne en $CO_{2(g)}$ est actuellement de 39,5 Pa. Déterminer, dans l'hypothèse où seul le dioxyde de carbone est responsable de l'acidité, le pH de l'eau de pluie.
4. En 2100, la pression partielle de $CO_{2(g)}$ pourrait atteindre 50 Pa. Quel sera alors le pH de l'eau de pluie ?

De la même façon, le dioxyde de soufre gazeux se solubilise dans l'eau selon l'équilibre (3) :

$$\textbf{(3)} \qquad SO_{2(g)} = SO_{2(aq)} \qquad K_3 = 1{,}62 \text{ à } 25°C$$

Puis le dioxyde de soufre aqueux peut réagir avec l'eau pour libérer des ions oxonium (seule la première acidité sera considérée). L'acidité due au dioxyde de soufre gazeux peut donc s'interpréter à partir de l'équation chimique (4) :

$$\textbf{(4)} \qquad SO_{2(g)} + 2H_2O(l) = HSO_{3(aq)}^- + H_3O^+ \qquad K_4$$

5. Calculer K_4 à 25°C. En atmosphère « normalement » polluée, la pression partielle en $SO_{2(g)}$ est de $2{,}00.10^{-9}$ bar. Calculer le pH de l'eau de pluie en supposant qu'il n'est dû qu'à la solubilisation du SO_2. Commenter.

Données : A 25°C, pour $CO_{2(aq)}$: $pK_{A1} = 6{,}4$; pour $SO_{2(aq)}$: $pK_{A1}' = 1{,}9$

Précipitation

Exercice 6 : Solubilité

Le sel de table $NaCl$, possède un produit de solubilité $\boldsymbol{K_s} = \mathbf{39}$ à 25°C.

1. Écrire l'équation de dissolution de ce précipité.
2. Déterminer la solubilité s du sel dans l'eau pure.
3. En déduire la masse maximale de sel que l'on peut dissoudre dans un litre d'eau.

Données : $M(Na) = 23{,}0\ \mathrm{g.mol^{-1}}$ $M(Cl) = 35{,}5\ \mathrm{g.mol^{-1}}$

Exercice 7 : Chlorure de plomb

Calculer la solubilité du chlorure de plomb dans l'eau pure. Donnée : $\boldsymbol{pK_s(PbCl_2) = 4,9}$

Exercice 8 : Précipitation ou non ?

On considère le précipité d'hydroxyde de Zinc : $Zn(OH)_2$. $\boldsymbol{pK_s(Zn(OH)_2) = 16,3}$.

1. Ecrire l'équation de dissolution du précipité.
2. On mélange 100 mL de $(Zn^{2+} + 2\,Cl^-)$ à $2.10^{-5}\ \mathrm{mol.L^{-1}}$ et 150 mL de soude $(Na^+ + OH^-)$ à $2.10^{-3}\ \mathrm{mol.L^{-1}}$. Calculer les concentrations en Zn^{2+} et OH^- après mélange. Y-a-t-il formation d'un précipité ?

On considère le précipité de chlorure d'Argent : $AgCl$. $\boldsymbol{pK_s(AgCl) = 9,7}$.

3. Ecrire l'équation de dissolution du précipité.
4. On mélange 150 mL de $(Al^{3+} + 3Cl^-)$ à $2.10^{-3}\ \mathrm{mol.L^{-1}}$ et 100 mL de $(Ag^+ + NO_3^-)$ à $2.10^{-4}\ \mathrm{mol.L^{-1}}$. Y-a-t-il formation d'un précipité ?

Exercice 9 : Domaine d'existence de l'hydroxyde de Fer II

On considère le précipité d'hydroxyde de fer II noté $Fe(OH)_2$. ***Donnée :*** $\boldsymbol{pK_s(Fe(OH)_2) = 15}$

1. Ecrire l'équation de dissolution du précipité.
2. Quelle est la valeur de $pOH = -log[HO^-]$ de début de précipitation de l'hydroxyde de fer II à partir d'une solution à $1.10^{-2}\ \mathrm{mol.L^{-1}}$ en ions Fe^{2+} ?
3. Indiquer sur un diagramme, pOH en abscisse, les domaines de prédominance des ions Fe^{2+} et d'existence du solide $Fe(OH)_2$

Exercice 10 : Influence du pH**

Les ions argent forment avec l'ion éthanoate CH_3COO^- un précipité $AgCH_3COO_{(s)}$ dont le produit de solubilité est $K_S = 10^{-2,7}$. On note s la solubilité de ce précipité.

La courbe représentant $ps = -\log(s)$ en fonction du pH est représentée à la fin de l'exercice.

1. Expliquer qualitativement, comment évolue la solubilité s de $AgCH_3COO_{(s)}$ lorsque le pH augmente.

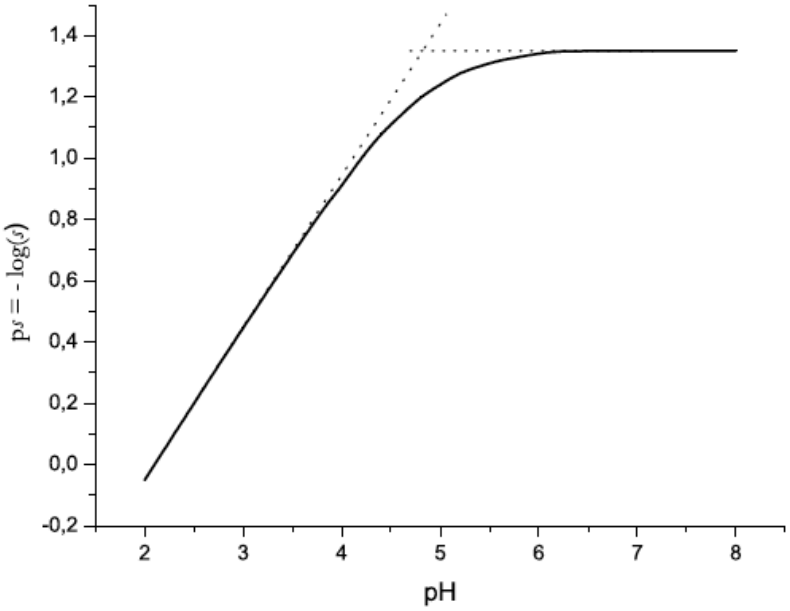
On cherche à interpréter cette courbe.

2. Ecrire l'équation de dissolution de $AgCH_3COO_{(s)}$ sachant que des ions Ag^+ sont formés.
3. Exprimer puis calculer la solubilité s de $AgCH_3COO_{(s)}$ dans l'eau pure en négligeant les propriétés acido-basiques de CH_3COO^-.

L'ion éthanoate est la base conjuguée de l'acide acétique CH_3COOH.
On donne $\boldsymbol{pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8}$.

4. Représenter le diagramme de prédominance de ce couple.

5. Pour quelles valeurs du pH le calcul effectué à la question 3 est-il valable ? Vérifier graphiquement.
6. Justifier que pour $pH < 3{,}8$; la solubilité de $AgCH_3COO_{(s)}$ est telle que $s = [Ag^+_{aq}]$ et $s \approx [CH_3COOH_{aq}]$.
7. En déduire une relation liant K_s, s, K_A et $[H_3O^+]$.
8. Montrer que $ps = \frac{1}{2}(pK_S - pK_A) + \frac{1}{2}pH$ dans l'hypothèse où $pH < 3{,}8$. Vérifier graphiquement la cohérence de résultat.



Capacités exigibles :

Réactions acido-basiques :

- Identifier la nature des réactions en solutions aqueuses.
- Définir la constance d'acidité K_A.
- Tracer le diagramme de prédominance.
- Prévoir qualitativement l'état final d'un système en solution aqueuse à l'aide des constantes d'acidité.
- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes d'équilibre sont connues.
- Retrouver les valeurs de constantes d'équilibre par lecture de courbes de distribution.
- Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final en distiguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale.

Réactions de dissolution ou de précipitation :

- Définir une constante de solubilité. Calculer la solubilité d'une espèce.
- Prévoir l'état de saturation d'une solution.
- Tracer les domaines d'existence d'un précipité.
- Exploiter des courbes d'évolution de la solubilité d'un solide en fonction d'une variable pertinente.

QCM d'entraînement :