

1/ pH d'une solution d'hydrogencarbonate de sodium:

1/ On prépare 250,0 mL d'une solution S_1 en dissolvant $2,50 \times 10^{-3}$ mol d'hydrogencarbonate de sodium.

a/ Calculer la concentration initiale d'hydrogencarbonate de sodium.

b/ Établir la formule permettant de calculer le pH de la solution S_1 , en précisant les approximations effectuées.

Calculer le pH de la solution S_1 .

2/ Vérification des approximations : utilisation d'un diagramme logarithmique des concentrations.

On considère une solution contenant du dioxyde de carbone, des ions hydrogencarbonate et des ions carbonate. La concentration totale de ces trois espèces est $C = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le diagramme logarithmique des concentrations montre comment varie le logarithme de la concentration d'espèces acido-basiques présentes dans cette solution en fonction du pH de la solution.

a/ Attribuer, en justifiant la réponse, chacune des courbes de ce diagramme à l'espèce correspondante choisie parmi les suivantes : H_3O^+ , OH^- , CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} .

b/ Vérifier sur ce diagramme, la validité des approximations faites à la question 1b/ pour calculer le pH de la solution S_1 .

c/ Comment peut-on déterminer graphiquement le pH de la solution S_1 à partir de ce diagramme ? Quelle valeur obtient-on ?

3/ On considère maintenant une solution S_2 d'hydrogencarbonate de sodium de concentration initiale égale à $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Expliquer, en utilisant le diagramme logarithmique 2 des concentrations, pourquoi la formule établie en 4.1.2 n'est plus valide.

Données :

$$pK_{A1}(\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-) = 6,3$$

$$pK_{A2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$

Diagramme logarithmique 1

Diagramme logarithmique 2

$$C = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$C = 1,00 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

diagramme 1

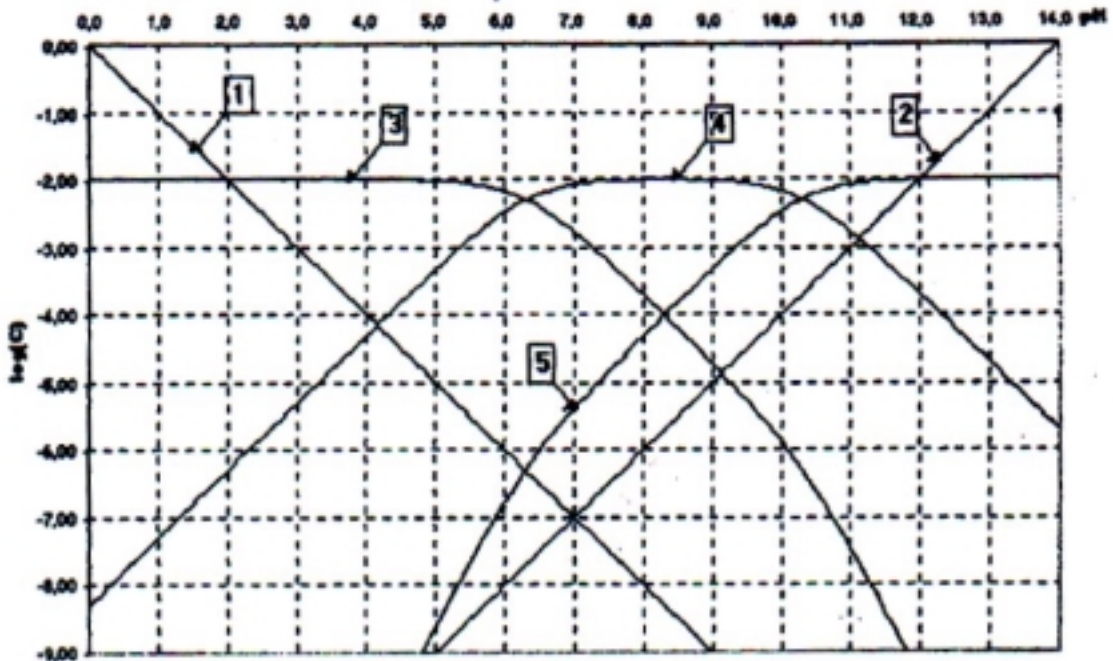
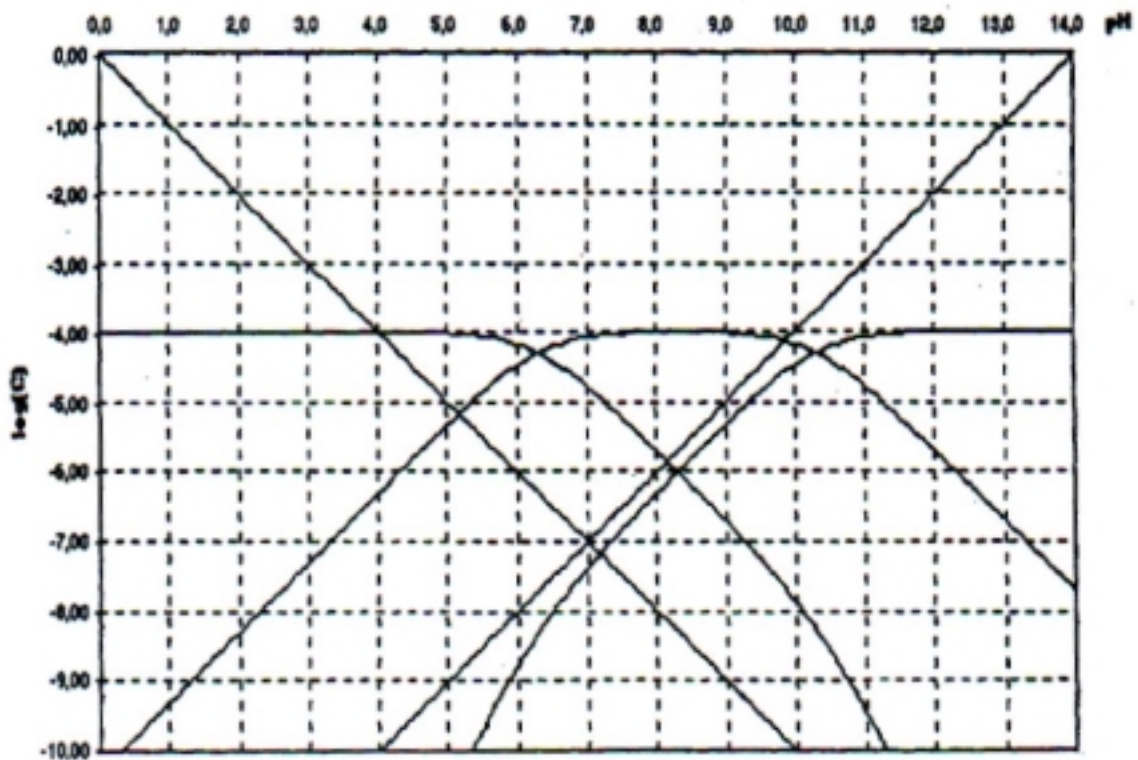


diagramme 2



2/ Dissolution de sels:

Quelles espèces obtient-on en dissolvant les sels suivants ? Les solutions sont-elles neutres, acides ou basiques ?

KI NaNO₂ NH₄CN NH₄NO₃ NaHCO₃

3/ Solution d'acide formique:

Une solution d'acide formique HCOOH a un pH de 2,3.

- Quelle est la valeur du coefficient de dissociation α dans cette solution ?
- Si on ajoute 25 mL d'eau pure à 50 mL de cette solution, quelles sont les nouvelles valeurs du pH et de α ?
- Si on mélange 25 mL d'une solution d'acide chlorhydrique HCl 0,05 mol/L à 50 mL de cette solution, quelles sont les nouvelles valeurs du pH et de α ?

4/ Mélange acide fluorhydrique et fluorure de potassium:

Le pH d'un mélange d'acide fluorhydrique HF et de fluorure de potassium KF, de concentration totale 0,3 mol/L, est égal à 3,0.

$$pK_a(\text{HF}) = 3,2 \quad M_{\text{KOH}} = 56 \text{ g.mol}^{-1}$$

- Quelles sont, dans cette solution, les concentrations molaires de l'acide fluorhydrique et de l'ion fluorure ?
- Quelle masse de potasse KOH solide faudrait-il dissoudre dans 200 mL d'acide fluorhydrique 0,3 mol/L pour obtenir le même pH ?
- Quel serait le pH de la solution si l'on y ajoutait le double de cette masse de potasse ?
- Quelles différences de résultat constaterait-on si l'on réalisait les mêmes opérations (amener le pH à la valeur 3, puis doubler la quantité de potasse ajoutée) à partir de 200 mL d'une solution également 0,3 mol/L d'acide bromhydrique HBr ?

5/ Mélanges de deux acides faibles :

On dispose de deux solutions contenant respectivement:

- un acide HA ($pK_a = 3,9$), avec un pH égal à 2,5
- un acide HB ($pK_a' = 4,7$), avec un pH égal à 2,9

Quel serait le pH d'une troisième solution obtenue en mélangeant des volumes égaux des deux premières ?

6/ Solutions tampons:

On mélange $V_a = 10$ mL d'acide chlorhydrique ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$) avec $V_b = 20$ mL de solution d'ammoniac ($0,01 \text{ mol.L}^{-1}$). On obtient une solution (S).

- Quel est le pH de (S) ?

b/ On ajoute à (S) $V_{a'} = 1$ mL d'acide chlorhydrique de concentration $C'_{a'} = 0,010$ mol.L⁻¹; quel est le pH ?

c/ On ajoute à (S) $V_{b'}$ = 1 mL de soude de concentration $C'_{b'} = 0,010$ mol.L⁻¹; quel est le pH ?

d/ Même question si on ajoute à (S) $V = 1$ mL de chlorure d'ammonium de concentration $C = 0,010$ mol.L⁻¹.

On donne $pK_a(NH_4^+ / NH_3) = 9,2$

7/ Calculs de pH de l'alanine en solution aqueuse:

En solution aqueuse l'alanine participe à deux couples acide-base:



Lorsqu'on dissout de l'alanine dans l'eau, elle est essentiellement sous forme d'ion dipolaire $^-OOC-RCH-NH_3^+$, la concentration en molécules $HOOC-RCH-NH_2$ est négligeable.

1/ Calculer le pH d'une solution aqueuse à $0,1$ mol.L⁻¹ d'alanine.

2/ A 100 mL de cette solution on ajoute sans variation de volume et successivement:

a/ 0,1 mole de HCl

b/ 0,15 mole de soude NaOH

Calculer dans chaque cas le pH de la solution obtenue.

8/ pH de solutions avant et après mélange:

Pour chacun des mélanges suivants, on calculera les pH des solutions de départ et le pH des solutions obtenues.

a/ 100 cm³ de soude à $0,1$ mol.L⁻¹ et 250 cm³ d'une solution à $0,2$ mol.L⁻¹ d'un acide organique noté AH ($pK_A = 5,75$).

b/ 100 cm³ de soude à $0,1$ mol.L⁻¹ et 10 cm³ d'acide phosphorique à $0,5$ mol.L⁻¹

acide phosphorique: $pK_{A1} = 2,20$ $pK_{A2} = 7,20$ $pK_{A3} = 12,30$

c/ 100 cm³ d'acide chlorhydrique à $0,04$ mol.L⁻¹ et 100 cm³ d'une solution d'oxalate de sodium à $0,1$ mol.L⁻¹.

acide oxalique: $pK_{A1} = 1,25$ $pK_{A2} = 4,30$

9/ Mélange acide chlorhydrique – soude:

On considère une solution d'acide chlorhydrique A à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution de soude B de même concentration.

Calculer les pH de ces solutions.

10 cm^3 de la solution B sont mélangés à 100 cm^3 d'eau. Calculer le pH de la solution obtenue.

On ajoute ensuite 9 cm^3 de la solution A. Calculer le nouveau pH.

9/ Mélange acide chlorhydrique – acide éthanöique:

On considère une solution d'acide chlorhydrique A à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et une solution B d'acide éthanöique à $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculer le pH de la solution B et le coefficient de dissociation de l'acide éthanöique.

On introduit 10 cm^3 de la solution A dans une fiole de 1 L qui est ensuite remplie avec la solution B.

Calculer le pH de la solution obtenue et préciser les concentrations des différentes espèces chimiques en solution.

acide éthanöique: $\text{p}K_A = 4,8$

10/ Réalisation d'une solution basique:

Combien de moles de NH_3 faut-il ajouter à un litre d'eau pour obtenir un pH égal à 10,8 ? On supposera que cet addition ne modifie pas le volume.

donnée: $\text{p}K_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$

11/ Acide dichloracétique:

On mélange 40 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et 60 mL de solution d'acide dichloracétique ($\text{CHCl}_2\text{-COOH}$) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1/ Déterminer le pH de ce mélange sans tenir compte de l'acide dichloracétique.

2/ Déterminer le pH réel de ce mélange.

3/ Quel est alors le coefficient de dissociation de l'acide dichloracétique ?

4/ On ajoute maintenant 50 mL de potasse à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à la solution précédente. Indiquer le volume nécessaire pour atteindre une valeur de pH égale à 10.

données: $\text{p}K_a (\text{CHCl}_2\text{-COOH} / \text{CHCl}_2\text{-COO}^-) = 1,3$ potasse : base forte

12/ Mélange acide – base:

Déterminer le pH d'un litre de solution obtenue en dissolvant dans l'eau 0,3 moles d'acide acétique, 0,20 moles de soude, 0,05 moles de KCN et 0,20 moles d'acétate de sodium.

données: $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$
 $pK_a(\text{HCN} / \text{CN}^-) = 9,30$

13/ Sels de sodium en solution:

On prépare une solution en dissolvant dans 500 mL d'eau 3 g de NaHSO_4 et 3,55 g de sulfate de sodium Na_2SO_4 (on néglige la variation de volume due à ces ajouts). Quel est le pH de cette solution ?

données: $pK_a(\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}) = 1,9$
Masses molaires: $\text{NaHSO}_4 = 120 \text{ g.mol}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 142 \text{ g.mol}^{-1}$

14/ Acide citrique:

L'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) est un triacide qu'on notera H_3A . Le diagramme de distribution des différentes espèces figure ci-dessus. Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant "A" lorsque le pH varie.

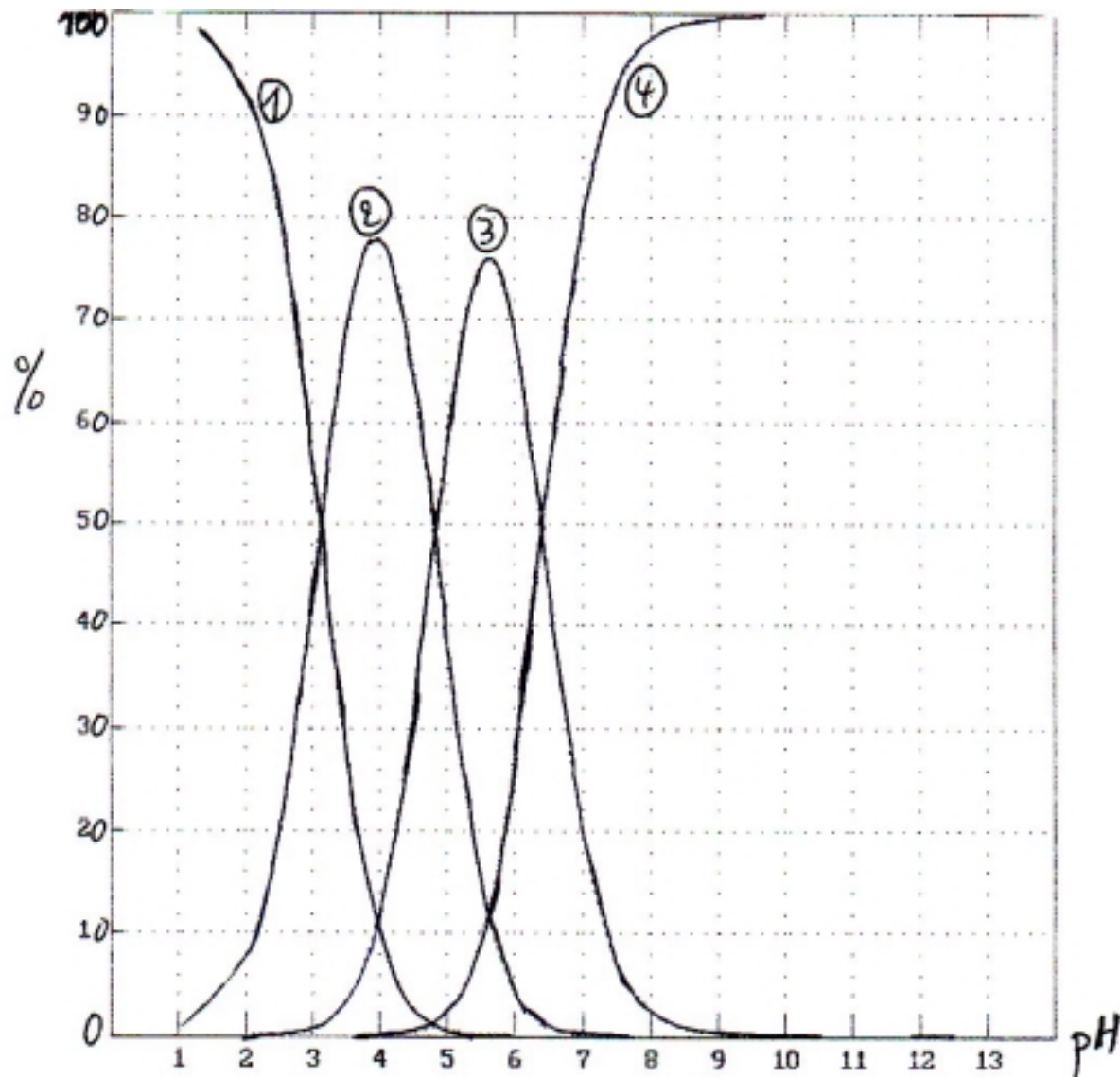
1/ Identifier chaque courbe.

2/ En déduire les pK_A et K_A relatifs aux trois couples mis en jeu.

3/ 250 mL de solution ont été préparées en dissolvant 0,96 g d'acide citrique:

- Calculer la concentration initiale C de la solution.
- Déterminer le pH de la solution en ne prenant en compte que la première acidité. Vérifier cette hypothèse à partir du diagramme.

données: $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$



15/ Ammoniac solvant:

L'ammoniac liquide est faiblement conducteur d'électricité: donner une explication de ce fait expérimental.

Définir la constante d'autodissociation de l'ammoniac liquide.

Comparer l'eau et l'ammoniac liquides comme solvants des acides et des bases.

données:

$\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$	$\text{pK}_a = -1,74$
$\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$	$\text{pK}_a = 15,74$
$\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$	$\text{pK}_a = 9,25$
$\text{NH}_3 / \text{NH}_2^-$	$\text{pK}_a = 35$

16/ Solution de phosphate d'ammonium et de sodium:

On considère une solution de phosphate d'ammonium et de sodium $\text{Na}_2(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculer le pH de cette solution, préciser les concentrations des différentes espèces chimiques en solution et valider les hypothèses faites.

Données:

acide phosphorique: $\text{pK}_1 = 2,1$ $\text{pK}_2 = 7,2$ $\text{pK}_3 = 12,3$

$\text{pK}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

17/ Acide nitreux et ion ammonium:

La vitesse de la réaction entre l'acide nitreux et l'ion ammonium est assez faible pour que l'on puisse admettre que les concentrations des ions ou des molécules présents dans la solution après réaction acido-basique ne se modifient de façon sensible que plusieurs heures après sa préparation.

a/ Calculer les concentrations $[\text{HNO}_2]$, $[\text{NO}_2^-]$, $[\text{NH}_3]$ et $[\text{NH}_4^+]$ en fonction des concentrations initiales a de HNO_2 , b de NH_3 , de $[\text{H}_3\text{O}^+] = h$ et des constantes d'acidité :

$$K_A(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 6,3 \cdot 10^{-4} \quad \text{et} \quad K'_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 5 \cdot 10^{-10}.$$

b/ Pour $a = 0,047 \text{ mol.dm}^{-3}$ et $b = 0,025 \text{ mol.dm}^{-3}$, le pH est inférieur à 5. Dans ces conditions, simplifier les équations précédentes, puis calculer le pH (on vérifiera les approximations effectuées).

18/ Solution d'acide fluorhydrique:

Les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique s'ionisent selon l'équation:



Elles contiennent par ailleurs l'ion hydrogénodifluorure (HF_2^-) qui apparaît par l'équilibre d'association:



On néglige dans tout ce qui suit l'ionisation du solvant:

a/ Écrire les deux lois d'action de masse ainsi que l'expression de la conservation de la matière pour le fluor (on désignera par [C] la concentration totale en élément).

b/ Quels seraient le pH et la concentration [C] d'une solution de HF où l'on trouverait des concentrations égales en anions F^- et HF_2^- .

En déduire la proportion d'acide fluorhydrique non ionisé; conclure.

c/ On mélange deux solutions: l'une contenant HF, l'autre du chlorure de calcium. Le fluorure de calcium peu soluble dans l'eau présente une constante pKs égale à 10,60. Calculer la constante K' de l'équilibre:



Que peut-on en déduire ?

19/ Solution d'hydrogénocarbonate de sodium:

Déterminer le pH d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 0,01 mol.L⁻¹ sachant que:

$$pK_1 (\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-) = 6,4 \quad pK_2 (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,2$$

On justifiera les approximations faites.

On mélange 100 mL de la solution et 20 mL d'une solution de soude de même concentration. Calculer le pH de la solution obtenue.

20/ Calculs de pH de solutions:

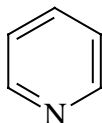
Calculer le pH des solutions suivantes :

1/ chlorure d'ammonium (0,1 mol.L⁻¹ et 0,01 mol.L⁻¹)

2/ méthylate de sodium (base forte à 0,1 mol.L⁻¹)

3/ cyanure de sodium (0,1 mol.L⁻¹)

4/ pyridine (0,2 mol.L⁻¹)



5/ acide chlorhydrique (0,1 mol.L⁻¹ et 0,01 mol.L⁻¹)

6/ diéthylamine (CH₃ – CH₂)₂NH (0,001 mol.L⁻¹)

7/ sulfate de sodium (0,1 mol.L⁻¹)

8/ acide dichloroacétique (0,01 mol.L⁻¹)

9/ hydroxyde de sodium (2 × 10⁻⁷ mol.L⁻¹)

10/ sel disodique d'EDTA (noté H₄Y) (0,1 mol.L⁻¹)

11/ hydrogénéphosphate de sodium (0,1 mol.L⁻¹)

pK _a :	ion ammonium	9,3
	ion pyridinium	5,2
	ion anilinium	4,6
	ion diéthylammonium	10,9
	ion hydrogénosulfate	1,9
	acide cyanhydrique	9,3
	acide dichloroacétique	1,3
	EDTA (H ₄ Y)	2; 2,7; 6,2; 10,2
	acide carbonique (CO ₂ , H ₂ O)	6,35; 10,3
	acide phosphorique	2,2; 7,2; 12,3

21/ Comparaison de pH de solutions basiques:

Comparer le pH de solutions d'ammoniaque et d'aniline à $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

pK_a : ion ammonium 9,3 ion anilinium 4,6

22/ Solution de cyanure de potassium:

Quelles sont les concentrations des diverses espèces présentes dans une solution de cyanure de potassium dont le pH est 11,2 ?

pK_a : acide cyanhydrique 9,3

23/ Solution obtenue par un mélange complexe:

Quel est le pH final de la solution obtenue en ajoutant successivement à 50 ml d'une solution d'acide bromhydrique (acide fort) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$:

1/ 20 ml d'une solution de soude à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$

2/ 200 ml d'eau pure

3/ 100 ml d'une solution d'acide perchlorique (HClO_4 est un acide fort) à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

4/ 130 ml d'une solution de nitrate de potassium à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

5/ 1 g de potasse KOH solide ($M_K = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$)

24/ Recherche de pK_A :

Trois solutions ont le même pH :

- solution d'acide chlorhydrique à $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide chlorhydrique
- solution d'acide acétique
- solution d'acide formique à $2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

On demande la concentration de l'acide acétique et le pK_a de l'acide formique.

pK_a : acide acétique 4,8 acide formique 3,8

25/ Eau distillée:

Calculer le pH de l'eau distillée en équilibre avec l'air; la solubilité de CO_2 est égale à $1,25 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

pK_a : acide carbonique (CO_2 , H_2O) 6,35; 10,3

26/ Solution d'acide nitreux:

1/ Calculer les pH de solutions d'acide nitreux HNO_2 de concentrations 10^{-2} et $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (pK_a : acide nitreux 3,2).

2/ Calculer dans les deux cas les coefficients de dissociation de l'acide nitreux.

27/ Mélanges acide base:

Calculer le pH des solutions suivantes où toutes les espèces sont introduites à la concentration de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$:

- 1/ acide chlorhydrique + acide fluorhydrique
- 2/ acide acétique + chlorure d'ammonium
- 3/ soude + ammoniac

pK_a : ion ammonium 9,3 acide acétique 4,8 acide fluorhydrique 3,2

28/ pH de mélanges:

Calculer le pH des mélanges suivants (les concentrations sont en mol.L^{-1}) :

- 1/ 20 mL d'acide acétique 0,1 et 10 mL d'acide nitreux 0,2
- 2/ 40 mL d'ammoniaque 0,1 et 10 mL d'éthylamine 0,05
- 3/ 20 mL de soude 0,1 et 30 mL d'acide acétique 0,15
- 4/ 15 mL d'ammoniaque 0,1 et 25 mL d'acide chlorhydrique 0,07
- 5/ 25 mL de carbonate de sodium 0,2 et 8 mL d'acide chlorhydrique 1
- 6/ 20 mL d'acide phosphorique 0,1 et 6,4 mL de soude 0,5

pK_a : ion ammonium 9,3 acide acétique 4,8
 acide nitreux 3,2 ion éthylammonium 10,8
 acide carbonique (CO_2 , H_2O) 6,35; 10,3
 acide phosphorique 2,2; 7,2; 12,3

29/ Solutions d'acides et de bases:

Déterminer le pH d'une solution dans laquelle on a introduit :

- 3L d'acide acétique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- 2 L d'acide chlorhydrique à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$
- 3 L d'acétate de sodium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$
- 4 L de soude à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$

pK_a : acide acétique 4,8

30/ Ajout de chlorure d'ammonium dans de la soude:

Calculer le pH de la solution obtenue en ajoutant 5,35 g de chlorure d'ammonium pur à 100 mL de soude de concentration $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

pK_a : ion ammonium 9,3

31/ Couple acide dichloracétique et dichloracétate:

Quel est le pH d'une solution obtenue en mélangeant 10 mL de solution d'acide dichloroacétique à $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ et 30 mL de solution de dichloroacétate de sodium à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$?

pK_a : acide dichloroacétique 1,3

32/ Soude et sulfure d'hydrogène:

Déterminer le pH d'une solution obtenue en mélangeant 20 mL de soude à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, 30 mL de solution de sulfure de sodium à $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$ et 50 mL de solution de sulfure d'hydrogène à $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$.

pK_a : sulfure d'hydrogène 7; 13

33/ Solution d'acide phosphorique:

1/ Quel volume de soude à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ faut-il ajouter à 500 mL d'une solution à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide phosphorique pour obtenir un pH de 7,5 ?

2/ A 150 mL de la solution ainsi obtenue, on ajoute 1,5 mL de carbonate de sodium à 1 mol.L^{-1} . Quelle est la valeur du pH ? On négligera la dilution provoquée par ce dernier ajout.

pK_a : acide carbonique (CO_2 , H_2O) 6,35; 10,3
acide phosphorique 2,2; 7,2; 12,3

34/ Tampon acide acétique:

On considère une solution A de soude et une solution B d'acide acétique. Leurs concentrations sont de 1 mol.L^{-1} .

1/ On mélange 500 mL de A et 500 mL de B.

a/ Quel est le pH de la solution C obtenue ?

b/ Que devient le pH si on ajoute une goutte de A à la solution C obtenue ci-dessus ?

2/ On mélange 250 mL de A et 500 mL de B.

a/ Quel est le pH de la solution D obtenue ?

b/ Que devient le pH si on ajoute une goutte de A à la solution D obtenue ci-dessus ?

données: pK_a (acide acétique) = 4,75
volume d'une goutte: 0,05 mL

35/ Tampon ammoniacque:

On dispose de solution d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

1/ Calculer les volumes de solution à ajouter pour obtenir 50 mL d'une solution tampon de pH égal à 9.

2/ On ajoute 1 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} . Indiquer la nouvelle valeur de pH. Conclure.

3/ On dilue par 2 une solution tampon préparée au 1/. Que pensez du nouveau pH obtenu et du pouvoir tampon ?

36/ Mélange soude – acide chlorhydrique:

On considère 1 litre d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Quel est le volume de soude ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à ajouter pour obtenir un pH de 1,5 ?