

Acides et Bases en solution aqueuse

Acides

Exercice 1

Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$

Exercice 2

L'acide nitrique est un acide fort. On dissout dans un litre de solution aqueuse 1,26 g d'une solution commerciale d'acide nitrique à 50% (richesse en masse). Soit S_1 la solution obtenue.

1. Calculer la concentration en acide nitrique de la solution S_1 .
2. Faites l'inventaire de toutes les espèces présentes dans S_1 et calculer leurs concentrations.
3. Donner la valeur du pH de la solution aqueuse S_1 .

On dilue la solution S_1 précédente au dixième dans une fiole jaugée de 200,0 mL. On obtient la solution S_2 .

1. Quel volume de solution S_1 doit-on prélever ? Quelle verrerie doit-on utiliser ?
 2. Quel est le pH de la solution S_2 ?
-

Exercice 3

Une solution d'acide nitrique a un $\text{pH}=3,3$. Déterminer les concentrations molaires des espèces chimiques de la solution et calculer la concentration molaire initiale en acide nitrique.

Exercice 4

1. Pour un composé gazeux, le volume molaire est de 24 L.mol^{-1} dans les conditions normales de température
 - a. Donner la définition du volume molaire.
 - b. Pourquoi ne précise-t-on pas le type de composé ?
 2. On dissout 1 mL de HCl gazeux (volume mesuré dans les conditions normales de température et de pression) dans de l'eau. On étend cette solution à 5,00 litres. Quel est le pH de la solution obtenue ? Cette solution est diluée au $100^{\text{ème}}$. Que devient le pH ?
-

Exercice 5

Quel volume d'eau distillée faut-il ajouter à 40 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de $\text{pH}=1,7$ pour obtenir une solution de $\text{pH}=2,4$?

Exercice 6

Calculer le pH de la solution obtenue en mélangeant 2 litres d'acide chlorhydrique à $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et 3 litres d'acide nitrique à $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$.

Exercice 7

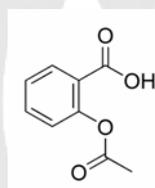
Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0.04 mol.L^{-1} .
Calculer le pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration 0.04 mol.L^{-1} .
($\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$).
Comparer.

Exercice 8

On considère une solution d'acide acétylsalicylique ($\text{pK}_a = 3,5$) de concentration $c_0 \text{ mol.L}^{-1}$.

- Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide acétylsalicylique et l'eau.
- Calculer le pH d'une solution de l'acide acétylsalicylique ($\text{pK}_a = 3,5$) de concentration $c_0 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le cas où $c_0 = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ et $c_0 = 0,001 \text{ mol.L}^{-1}$.

Formule de l'acide acétylsalicylique :



Exercice 9

Toutes les solutions sont à 25°C . Le produit ionique de l'eau est $K_e = 10^{-14}$.
Une solution d'acide propanoïque de concentration $c_1 = 0,330 \text{ mol.L}^{-1}$ a un pH égal à 2,7.

- Calculer les concentrations molaires de toutes les espèces chimiques contenues dans cette solution.
- En déduire le pK_a du couple $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$.
- Définir et calculer le coefficient de dissociation de l'acide propanoïque de cette solution.

Exercice 10

Calculer le pH d'une solution de chlorure d'ammonium de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ est de 9,2

Bases

Exercice 11

Calculer le pH d'une solution d'hydroxyde de potassium de concentration 0.05 mol.L^{-1} .

Exercice 12

L'ion hypochlorite ClO^- possède un caractère basique au sens de Bronsted. La constante d'acidité de son couple acido-basique est $K_{a1} = 3,2 \cdot 10^{-8}$.

Soit une solution S_1 de concentration en ions hypochlorites $c = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

- Quelle est la formule de l'acide dont la base conjuguée est l'ion hypochlorite ? Définir la constante d'acidité K_{a1} .
- Tracer l'allure du diagramme de prédominance relatif au couple.

3. Le pH de la solution S_1 est égal à 10,9. Exprimer la relation entre le pH et pK_{a1} . Que vaut la concentration en acide conjugué ?

L'activité bactéricide et virucide de l'ion hypochorite est cent fois moins importante que celle de son acide conjugué. La liqueur de Daquin préparée en pharmacie est un mélange contenant la solution S_1 et d'autres espèces chimiques dont $0,238 \text{ mol.L}^{-1}$ d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^- . Ce mélange contient pour le colorer et le stabiliser vis-à-vis de la lumière du permanganate de potassium.

4. L'ion hydrogénocarbonate est l'acide du couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ($pK_{a2} = 10,3$). Montrer qu'une réaction acido-basique peut avoir lieu entre l'ion hydrogénocarbonate et les ions hydroxyde. Ecrire l'équation de cette réaction.
5. Exprimer et calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
6. Le pH de la solution de Daquin est égal à 9,4. Pourquoi est-il inférieur au pH de la solution S_1 ? Calculer la nouvelle valeur du rapport des concentrations en base ClO^- et en acide conjugués.
7. En déduire une justification de l'utilisation de la liqueur de Daquin plutôt que l'eau de Javel (solution S_1) pour aseptiser et désinfecter les plaies et les muqueuses.

Exercice 13

L'hydroxyde de calcium est une dibase forte dont la solubilité dans l'eau est de 1.85 g.L^{-1} à 20°C . Calculer le pH d'une solution saturée.

Exercice 14 (Bac 1990)

Le fluorure d'hydrogène est un acide faible de $pK_a = 3.2$.

1. On dispose d'une solution A de HF de concentration molaire 0.1 mol.L^{-1} .
- Faire le bilan des espèces chimiques présentes en solution.
 - Calculer leurs concentrations molaires en justifiant les approximations éventuelles.
 - Calculer le pH de A.
2. Une solution contient 0.050 moles de fluorure de potassium par litre. Etablir la relation donnant le pH de B. Calculer ce pH.

Exercice 15 (Bac 1987)

1. Calculer le pH d'une solution aqueuse d'éthanoate de sodium dont la concentration 0.1 mol.L^{-1} en démontrant la relation utilisée et en justifiant les approximations faites.
2. Calculer les concentrations en ions hydroxyde $[\text{HO}^-]$ et en acide acétique $[\text{CH}_3\text{COOH}]$.
3. Calculer la fraction d'éthanoate de sodium protoné en pourcentage molaire.
4. A 100 mL de la solution d'éthanoate de sodium à 0.1 mol.L^{-1} , on ajoute 40 mL d'acide chlorhydrique à une concentration 0.25 mol.L^{-1} . Calculer le pH de la solution obtenue.

Donnée : $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.7$

Exercice 16 (Bac 1986)

1. Soit une solution S de cyanure de potassium de concentration molaire 0.3 mol.L^{-1} . Calculer le pH de cette solution S.
2. A 20 mL de S, on ajoute 30 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 0.15 mol.L^{-1} . On obtient une solution S_1 . Calculer le pH de S_1 .
3. Données : $K_a(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 4.9 \cdot 10^{-10}$.

Exercice 17 (Bac 1980)

1. Quel volume de gaz d'ammoniac pris dans les conditions normales de température et de pression faut-il dissoudre dans 300 mL d'eau pour que le pH obtenue soit de 10.92 ?
2. Quel est le volume d'une solution à 0.15 mol.L^{-1} d'acide nitrique (acide fort), faut-il ajouter à la solution précédente pour obtenir l'équivalence ?
3. Calculer le pH de cette nouvelle solution ainsi obtenue.

Données : $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.25$

Volume molaire : 22400 cm^3 (conditions normales)

Polyacides

Exercice 18

Déterminer le pH d'une solution aqueuse de dioxyde de carbone de concentration $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Indiquer sur un graphe les domaines de prédominance (au seuil des 10%) des différentes formes acides et basiques correspondant à la solution de dioxyde de carbone.

$\text{p}K_a$ du dioxyde de carbone : 6,4 ; 10,2

Exercice 19

On a une solution d'acide sulfureux H_2SO_3 de concentration $C_0 = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$. On y ajoute des pastilles de soude (variation de volume négligeable) jusqu'à ce que le pH soit égal à 5,0. Exprimer $[\text{H}_2\text{SO}_3]$ et $[\text{SO}_3^{2-}]$ en fonction de HSO_3^- . Calculer ces trois concentrations.

Exercice 20

1. Tracer le diagramme de prédominance de H_3AsO_4 dont les $\text{p}K_a$ sont 2,2 ; 7,0 ; 11,6.
2. Calculer le pH d'une solution de concentration 0.1 mol.L^{-1} d'arséniate de sodium Na_3AsO_4 .
3. Calculer le pH d'une solution de concentration 0.1 mol.L^{-1} de dihydrogéoarséniate de sodium NaH_2AsO_4 .

Exercice 21 : Bac 2004 : Dosage d'une solution d'acide phosphorique

1. L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide. Les forces de chacune de ses acidités sont suffisamment différentes pour qu'on puisse les doser séparément. On considère une solution (S) de cet acide.

1.1. Placer sur un axe gradué en unité de pH de 0 à 14 les espèces prédominantes de cet acide.

1.2. Le pH de la solution (S) est de 2,1.

1.2.1. Indiquer les espèces majoritaires issues de l'acide phosphorique dans (S) ; justifier la réponse.

1.2.2. Donner, sans aucun calcul, le coefficient de dissociation de l'acide phosphorique dans (S).

2. On procède au dosage de la solution (S) par une solution d'hydroxyde de sodium (soude). On relève les valeurs du pH de la solution en fonction du volume de soude versé.

La courbe de dosage comporte deux sauts de pH correspondant aux deux équivalences E_1 (V_1, pH_1) et E_2 (V_2, pH_2).

2.1. Étude de la première équivalence.

2.1.1. Indiquer l'espèce majoritaire qui impose le pH à la première équivalence E_1 .

2.1.2. Expliquer pourquoi cette espèce est un ampholyte en écrivant les équations de ses réactions avec l'eau.

2.1.3. Sans justifier, donner l'expression littérale du pH à la première équivalence E_1 , puis calculer pH_1 , valeur du pH à l'équivalence E_1 .

2.2. Étude de la deuxième équivalence.

2.2.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage entre E_1 et E_2 .

2.2.2. Calculer la constante K_R de cette réaction ; commenter le résultat.

2.2.3. Indiquer l'espèce majoritaire qui impose le pH à la deuxième équivalence E_2 .

2.2.4. Sans justifier, donner l'expression littérale du pH à la deuxième équivalence E_2 , puis calculer pH_2 , valeur du pH à l'équivalence E_2 .

2.3. Étude de la réaction de dosage après la deuxième équivalence.

2.3.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage après la deuxième équivalence

2.3.2. Calculer la constante K_R de cette réaction ; commenter le résultat.

2.3.3. Indiquer quelle est la conséquence de ce résultat sur la courbe tracée.

Données (à 25 °C)

$\text{p}K_1(\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,1$

$\text{p}K_2(\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}) = 7,2$

$\text{p}K_3(\text{HPO}_4^{2-} / \text{PO}_4^{3-}) = 12,4$

Produit ionique de l'eau à 25 °C : $\text{p}K_e = 14,0$

Solutions tampons

Exercice 22

Calculer le pH d'une solution contenant $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acide acétique et $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ d'acétate de sodium.

Données : $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

Exercice 23

Calculer le pH du mélange suivant :

- $V_1 = 200$ mL d'une solution d'ammoniaque de concentration $c_1 = 0,020$ mol.L⁻¹.

- $V_2 = 400$ mL d'une solution de chlorure d'ammonium de concentration $c_2 = 0,015$ mol.L⁻¹.

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

Exercice 24

Calculer le pH de la solution obtenue par dissolution dans 500 mL d'eau déminéralisée de :

-0,60 g de dihydrogénophosphate de sodium ($M = 119,98$ g.mol⁻¹)

-1,42 g d'hydrogénophosphate de disodium ($M = 141,96$ g.mol⁻¹)

Données : pK_a (dihydrogénophosphate/ hydrogénophosphate) = 7,2

Exercice 25

Montrer qu'en mélangeant 100 mL d'acide acétique à 0,10 mol.L⁻¹ et 100 mL de soude à 0,040 mol.L⁻¹, on obtient une solution tampon. Calculer son pH.

Exercice 26

Quels volumes V_1 d'une solution d'acide chlorhydrique à la concentration 0,010 mol.L⁻¹ et V_2 d'une solution de cyanure de potassium à la concentration 0,010 mol.L⁻¹ faut-il verser pour préparer 100 mL d'une solution de pH=8,5 ?

Données : $pK_a(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,3$

Exercice 27

1. A 100 mL d'une solution (S) contenant 0,1 mol.L⁻¹ d'acide acétique et 0,1 mol.L⁻¹ d'acétate de sodium, on ajoute 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L⁻¹. Calculer la variation de pH de (S). Comparer à ce que serait la variation de pH si on ajoutait la même quantité d'acide fort dans 100 mL d'eau pure.
 2. Quelle est la variation du pH si on dilue la solution au dixième ?
-

Exercice 28

Données (à 25 °C)

pK_a du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$: 9,2

Masse molaire du chlorure d'ammonium, NH_4Cl : $M = 53,5$ g.mol⁻¹

Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

1. Indiquer les propriétés d'une solution tampon.
2. Écrire les équations des réactions de l'ammoniac et de l'ion ammonium avec l'eau.
3. Calculer la valeur du rapport des concentrations $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+]$ dans le mélange tampon lorsque le pH est égal à 10,0.

4. Déterminer la masse de chlorure d'ammonium NH_4Cl à dissoudre, sans variation notable de volume, dans un litre de solution d'ammoniac à $2,00 \text{ mol.L}^{-1}$ pour réaliser une solution tampon de $\text{pH} = 10,0$. Justifier les éventuelles approximations.
5. La solution tampon ainsi préparée est utilisée pour réaliser un dosage complexométrique à un pH voisin de 10.
Le bécher de dosage contient initialement 80,0 mL de la solution tampon précédente et la prise d'essai à doser ; à l'équivalence du dosage complexométrique, le volume dans le bécher est de 100 mL. La réaction de dosage a alors libéré $2,0 \times 10^{-3}$ mole d'ions H_3O^+ .
 - 5.1. Écrire l'équation de la réaction des ions H_3O^+ avec la solution tampon ; montrer qu'elle est pratiquement totale.
 - 5.2. Déterminer alors les concentrations en NH_3 et en NH_4^+ à l'équivalence du dosage complexométrique.
 - 5.3. Calculer, à l'équivalence du dosage complexométrique, la nouvelle valeur du pH . Commenter le résultat en faisant apparaître le rôle de la solution tampon.

Exercice 29 : Dosage d'une solution d'acide propanoïque

Dans un volume $V_a = 50,0 \text{ mL}$ d'une solution A d'acide propanoïque de concentration molaire $C_a = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute progressivement une solution B d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

1. Étude de la solution A
 - 1.1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide propanoïque avec l'eau.
 - 1.2. Calculer le pH de la solution d'acide propanoïque. Toutes les relations utilisées seront justifiées.
2. Étude de la solution à l'équivalence du dosage.
 - 2.1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.
 - 2.2. Indiquer si la solution obtenue à l'équivalence est acide, basique ou neutre. La réponse est à justifier sans calcul.
 - 2.3. Calculer le volume V_e de solution B d'hydroxyde de sodium versé pour atteindre l'équivalence.
3. Étude de la solution S obtenue à la demi-équivalence du dosage.
 - 3.1. Faire l'inventaire des espèces chimiques majoritaires présentes dans la solution S.
 - 3.2. Écrire la relation entre $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-]$ et $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}]$, dans la solution S, sans tenir compte de la réaction de ces espèces avec l'eau ; en déduire le pH de la solution S.
 - 3.3. Préciser le nom et les propriétés de cette solution.
 - 3.4. Il est possible de réaliser une solution de même pH que la solution S en mélangeant deux solutions parmi celles proposées dans le tableau ci-dessous, en utilisant les concentrations et les volumes indiqués.

Solution 1	Propanoate de sodium	Concentration molaire $C_1 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	Volume $V_1 = 1,00 \text{ L}$
Solution 2	Hydroxyde de sodium	Concentration molaire $C_2 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	Volume $V_2 = 0,50 \text{ L}$
Solution 3	Acide chlorhydrique	Concentration molaire $C_3 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	Volume $V_3 = 1,00 \text{ L}$
Solution 4	Acide chlorhydrique	Concentration molaire $C_4 = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$	Volume $V_4 = 0,50 \text{ L}$

Indiquer le mélange à effectuer, en justifiant la réponse par un calcul de quantité de matière.

Données (à 25 °C)

Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14,0$

Constante d'acidité du couple $C_2H_5COOH/C_2H_5CO_2^-$: $pK_a = 4,9$

Exercice 30 : Conductimétrie

On souhaite déterminer la constante d'acidité du couple acide acétique / ion acétate (ou acide éthanóïque / ion éthanóate) à l'aide d'une mesure conductimétrique.

On appelle constante de cellule k le rapport de la conductance G et de la conductivité σ de la solution. On peut donc écrire la relation : $G = k \cdot \sigma$. Dans les conditions de l'expérience, la constante de cellule vaut $k = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

Dans un bécher, on verse un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$ d'une solution S_0 d'acide acétique, de concentration $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. On immerge la cellule d'un conductimètre. Celui-ci mesure une conductance de valeur $G = 11,5 \text{ } \mu\text{S}$.

On note λ la conductivité molaire ionique de l'ion oxonium H_3O^+ et λ' la conductivité molaire ionique de l'ion acétate $CH_3CO_2^-$.

Données :

On rappelle l'expression de la conductivité σ en fonction des concentrations effectives des espèces ioniques X_i en solution : $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$

Conductivités molaires ioniques à 25°C (conditions de l'expérience) :

$$\lambda = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1} ; \quad \lambda' = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}$$

Dans cette solution, la faible concentration des ions hydroxyde HO^- rend négligeable leur participation à la conduction devant celle des autres ions.

1. La conductance de la solution est-elle changée si on modifie l'un des paramètres suivants en gardant les autres identiques :

- la concentration apportée c_0
- le volume V_0 de la solution
- la température de la solution.

Pour chacun des paramètres, justifier la réponse.

2. Ecrire l'équation de la réaction modélisant la transformation entre l'acide acétique et l'eau.

3. Donner l'expression du quotient de réaction à l'équilibre $Q_{r,\text{éq}}$ associé à l'équation précédente et en déduire une relation entre l'avancement final $Q_{r,\text{éq}}$, x_{final} , C_0 et V_0 .

4. Donner l'expression de G , conductance de la solution et en déduire une relation entre G et l'avancement final x_{final} . Calculer la valeur de x_{final} en mol.

5. Calculer le taux d'avancement final. La transformation peut-elle être considérée comme totale ?

6. Constante d'acidité :

6.1. Calculer $Q_{r,\text{éq}}$.

6.2. En déduire la constante d'acidité K_A et le pK_A du couple acide acétique/ion acétate.

6.3. La valeur de $Q_{r,\text{éq}}$ est-elle modifiée si on utilise une solution plus diluée ? Justifier.