

## TD12 : Acides-bases, précipitation

### Exercice 1 : ACIDE ÉTHANOÏQUE

Le pH d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  de concentration  $c = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  est égal à 3,9.

1. L'acide éthanoïque est-il un acide fort ou faible? Justifier.
2. Ecrire l'équation de la réaction de cet acide avec l'eau pour donner l'ion éthanoate  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ .
3. Déterminer l'avancement volumique final de cette réaction, en déduire la constante d'acidité de l'acide éthanoïque.

### Exercice 2 : INFLUENCE DE LA DILLUTION

On considère une solution d'acide fluorhydrique HF de  $\text{p}K_A = 3,2$  de concentration  $c_1 = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ .

1. Écrire l'équation de réaction de HF avec l'eau.
2. Calculer le pH de la solution ci-dessus.
3. On dilue la solution précédente par un facteur 10. Calculer à nouveau son pH.
4. Comment la dilution influence-t-elle l'avancement de la réaction de l'acide fluorhydrique avec l'eau?

### Exercice 3 : DISSOLUTION DE L'ACIDE PROPANOÏQUE

On considère une solution d'acide propanoïque  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  de concentration  $C = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  et de  $\text{p}K_A = 4,87$ .

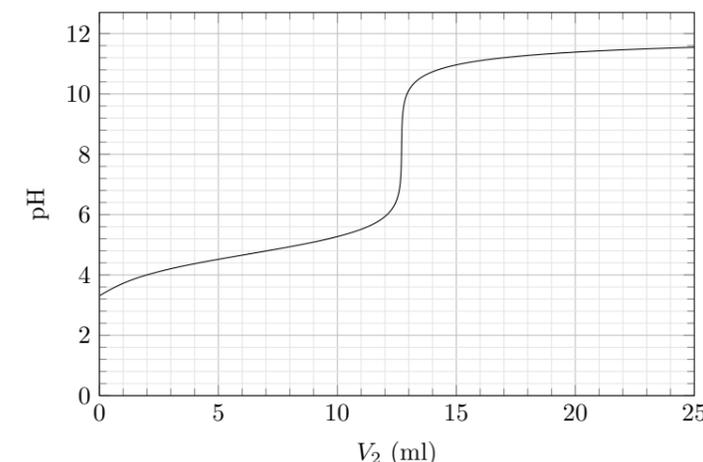
1. Exprimer l'avancement volumique final de sa réaction avec l'eau ainsi que le taux de dissociation. On pourra négliger l'autoprotolyse de l'eau.
2. En déduire le pH de la solution.

### Exercice 4 : DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE

1. Tracer sur un même axe les diagrammes de prédominance des espèces acides et basiques des couples :
  - acide nitreux  $\text{HNO}_2$  / ion nitrite  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{p}K_{A1} = 3,3$
  - ion méthylammonium  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  / méthylamine  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{p}K_{A2} = 10,7$
2. On mélange un volume  $V_1 = 50 \text{ ml}$  de solution d'acide nitreux de concentration  $C_1 = 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  avec un volume  $V_2 = V_1$  de solution de méthylamine de même concentration  $C_2 = C_1$ .
  - (a) Les espèces chimiques mises en présence peuvent-elles être simultanément prédominantes?
  - (b) Écrire l'équation de la réaction acido-basique associée à la transformation de ce système.
  - (c) Calculer la constante d'équilibre associée à cette réaction.
3. Établir un tableau d'avancement, puis calculer la valeur de l'avancement dans l'état final. La transformation est-elle totale?

### Exercice 5 : DOSAGE DU VINAIGRE

On se propose de doser par pH-métrie un vinaigre afin d'en déterminer la concentration en acide éthanoïque. Pour cela, on prépare  $V = 100 \text{ ml}$  d'une solution diluée 10 fois du vinaigre. Puis on prélève un volume  $V_1 = 10 \text{ ml}$  de la solution diluée que l'on verse dans un bécher, auquel on ajoute suffisamment d'eau distillée pour immerger correctement la cellule du pH-mètre. On réalise le dosage avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire volumique  $c_2 = 0,01 \text{ mol l}^{-1}$ . Le pH est relevé en fonction du volume  $V_2$  de solution d'hydroxyde de sodium et on obtient la courbe ci-dessous  $\text{pH} = f(V_2)$ . Toutes les solutions sont à  $25^\circ\text{C}$ .



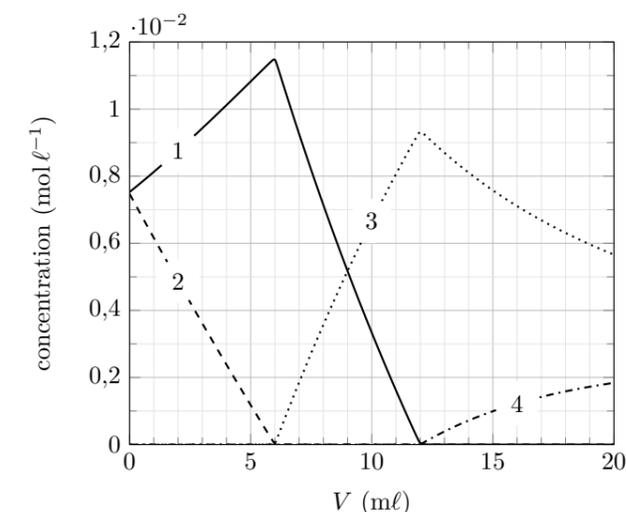
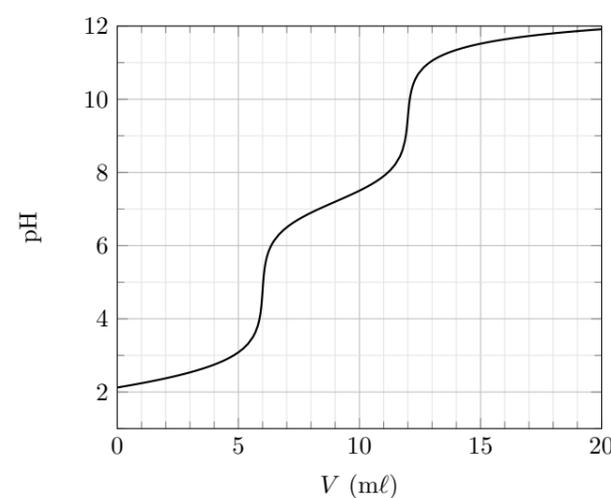
Données : pour le couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  à  $25^\circ\text{C}$   $\text{p}K_a = 4,8$  et  $\text{p}K_e = 14$

1. Écrire l'équation chimique associée à la transformation chimique étudiée.
2. Exprimer le quotient  $Q_r$  de cette réaction. Quelle valeur particulière prend-il dans l'état d'équilibre du système? Calculer cette valeur. Cette valeur dépend-elle de la composition initiale du système?
3. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence. En déduire la concentration  $c$  en acide éthanoïque du vinaigre.
4. On se place dans la situation où on a versé un volume d'hydroxyde de sodium représentant la moitié du volume versé à l'équivalence. Quelles sont les quantités d'hydroxyde de sodium et d'acide éthanoïque introduites? Déterminer la quantité d'ion éthanoate alors formés, ainsi que la quantité d'acide éthanoïque restant dans le milieu réactionnel. En déduire la valeur du pH en ce point. Comparer la valeur du pH ainsi trouvée avec la valeur du pH lue sur la courbe de dosage. Commenter.

### Exercice 6 : DOSAGE DE L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE

L'acide orthophosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide dont les  $\text{p}K_a$  successifs sont :  $\text{p}K_{a1} = 2,1$ ,  $\text{p}K_{a2} = 7,2$ , et  $\text{p}K_{a3} = 12,7$ . Pour titrer un volume  $V_0 = 20 \text{ ml}$  d'une solution d'acide phosphorique on utilise de la soude à la concentration  $c_1 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ .

1. Établir le diagramme de prédominance de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .
2. Dans le graphique de gauche ci-dessous, on donne l'évolution du pH en fonction du volume de soude versée. Expliquer pourquoi on n'observe que deux sauts de pH alors que  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide.
3. Définir l'équivalence d'un titrage.
4. Déterminer la concentration en acide orthophosphorique de la solution.
5. Dans le graphique de droite on donne l'évolution des espèces  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ . Identifier les courbes.



**Exercice 7 : DISSOLUTION DU PHOSPHATE DE CALCIUM**

On introduit une masse  $m = 8,0\text{ g}$  de phosphate de calcium ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) solide dans un volume  $V = 50,0\text{ ml}$  d'eau distillée. Après agitation, on obtient une solution saturée et il reste une masse  $m' = 0,7\text{ g}$  de ce solide non dissout.

1. Écrire l'équation de dissolution du phosphate de calcium dans l'eau.
2. Déterminer la valeur de la constante de solubilité  $K_S$  du phosphate de calcium.

**Exercice 8 : DISSOLUTION DU SEL DE CUISINE**

Le produit de solubilité du NaCl dans l'eau vaut  $K_s \simeq 39$  en déduire la masse maximale de sel de cuisine que l'on peut dissoudre dans  $1\text{ l}$  d'eau. On donne  $M_{\text{NaCl}} = 58,5\text{ g mol}^{-1}$

**Exercice 9 : SOLUBILITÉ DU FLUORURE DE CALCIUM**

On s'intéresse à la solubilité du fluorure de calcium  $\text{CaF}_2$ . On donne  $K_S(\text{CaF}_2) = 4,0 \times 10^{-11}$  et  $\text{p}K_A(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2$ .

1. Déterminer la solubilité  $s_0$  dans l'eau pure sans tenir compte du caractère basique des ions  $\text{F}^-$ .

À présent on tient compte du caractère basique de  $\text{F}^-$

2. Donner la relation qui lie les concentrations de  $\text{HF}$ ,  $\text{F}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
3. Exprimer la solubilité  $s$  de  $\text{CaF}_2$  en fonction de  $[\text{F}^-]$  et  $[\text{HF}]$ .
4. En déduire l'expression de  $[\text{F}^-]$  puis celle de la solubilité  $s$  en fonction du pH.
5. Calculer la solubilité du fluorure de calcium à  $\text{pH} = 2$ .

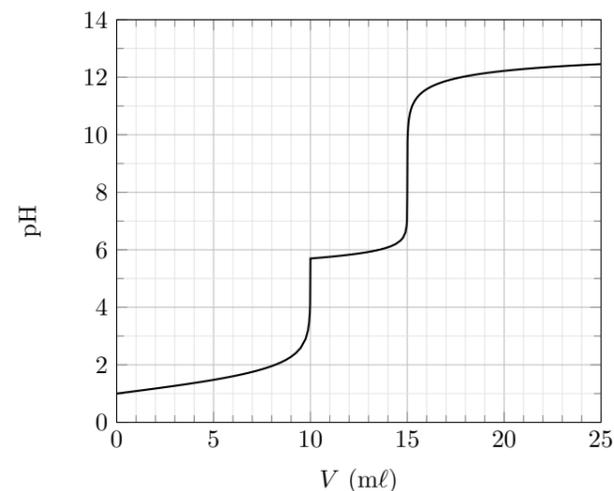
**Exercice 10 : PRÉCIPITATION SÉLECTIVE DES IONS MANGANÈSE**

On donne  $\text{p}K_S(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 12,7$  et  $\text{p}K'_S(\text{Mn}(\text{OH})_3) = 35,7$ .

1. Déterminer la concentration des ions  $\text{HO}^-$  à partir de laquelle précipitent les ions  $\text{Mn}^{2+}$  d'une solution d'ions  $\text{Mn}^{2+}$  de concentration  $c = 1,0 \times 10^{-2}\text{ mol l}^{-1}$ . En déduire le pH de précipitation de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  puis représenter le diagramme d'existence de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  en fonction du pH.
2. Déterminer la concentration des ions  $\text{HO}^-$  à partir de laquelle précipitent les ions  $\text{Mn}^{3+}$  d'une solution d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  de concentration  $c = 1,0 \times 10^{-2}\text{ mol l}^{-1}$ . En déduire le pH de précipitation de  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  puis représenter le diagramme d'existence de  $\text{Mn}(\text{OH})_3$  en fonction du pH.
3. On dispose d'une solution contenant des ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  à la même concentration  $c = 1,0 \times 10^{-2}\text{ mol l}^{-1}$ . Dans quel domaine de pH doit-on se placer pour précipiter 99,99% des ions  $\text{Mn}^{3+}$  sans précipiter  $\text{Mn}^{2+}$ .

**Exercice 11 : TITRAGE D'UN MÉLANGE D'ACIDE NITRIQUE ET DE NITRATE DE CUIVRE**

On réalise le titrage pH-métrique de  $V_0 = 10\text{ ml}$  d'une solution d'acide nitrique ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) et de nitrate de cuivre(II) ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $2\text{NO}_3^-$ ) par de la soude à la concentration  $c = 0,1\text{ mol l}^{-1}$ . On représente l'évolution du pH en fonction du volume  $V$  se soude versée ci-dessous. Les ions  $\text{Cu}^{2+}$  peuvent précipiter avec les ions  $\text{HO}^-$  pour donner  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ .



1. Écrire les deux réactions qui peuvent se produire au cours du titrage. Dans un premier temps, on considérera qu'elles sont toutes les deux totales.
2. Quelle est la réaction qui se produit en premier, justifier graphiquement.
3. Déterminer les concentrations  $c_1$  de la solution initiale en acide nitrique et la concentration  $c_2$  de la solution initiale en ions  $\text{Cu}^{2+}$ .
4. Retrouver à partir de la courbe, la valeur du produit de solubilité  $K_S$  de  $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ .
5. Montrer que l'on pouvait bien considérer les deux réactions de titrage comme totales.