

# SA1 - TD

## Exercices d'application directe du cours

### Exercice n°1 Solution d'ammoniac

On considère à 25 °C, une solution aqueuse d'ammoniac  $\text{NH}_3$  de concentration  $c = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

- Q1. Écrire l'équation de la réaction qui se déroule entre l'ammoniac et l'eau. Déterminer sa constante d'équilibre.
- Q2. Déterminer la composition du système à l'équilibre.
- Q3. En déduire le pH de la solution d'ammoniac.

Données :  $\text{p}K_{\text{a}}(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$  à 25 °C

Q3. pH = 10,6

### Exercice n°2 Concentrations à l'équilibre

Dans un litre d'eau pure, on introduit  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{HCN}$  et  $\text{CN}^-$  tel qu'après le mélange chacune des espèce précédentes ait une concentration  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

- Q1. Faire un diagramme de prédominance faisant intervenir les différentes espèce chimiques présentes à l'état initial.
- Q2. Écrire l'équation de la réaction acido-basique la plus favorisée et calculer sa constante d'équilibre. Conclure.
- Q3. Déterminer la composition du système à l'équilibre. Montrer que le pH vaut 5,6 dans l'état final, puis vérifier que ce résultat est en accord avec le diagramme de prédominance initialement tracé.

Données à 25 °C :  $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HClO}_2 / \text{ClO}_2^-) = 1,9$  et  $\text{p}K_{\text{a}}(\text{HCN} / \text{CN}^-) = 9,2$

Q3.  $[\text{HClO}_2] = [\text{CN}^-] = 4,5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  $[\text{HCN}] = [\text{ClO}_2^-] = 2c$

### Exercice n°3 Composition d'une solution

On introduit, dans 100 m d'eau, 1 mmol de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

- Q1. Faire apparaître les différents domaines de prédominance. Les ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{S}^{2-}$  peuvent-ils coexister ?
- Q2. Écrire l'équation de la réaction entre  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{S}^{2-}$ , puis déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.
- Q3. Déterminer la composition de cette solution (concentrations).
- Q4. Déterminer le pH de la solution.

Données :  $\text{p}K_{\text{a}1} = 9,2$  pour  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  et  $\text{p}K_{\text{a}2} = 13,0$  pour  $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$

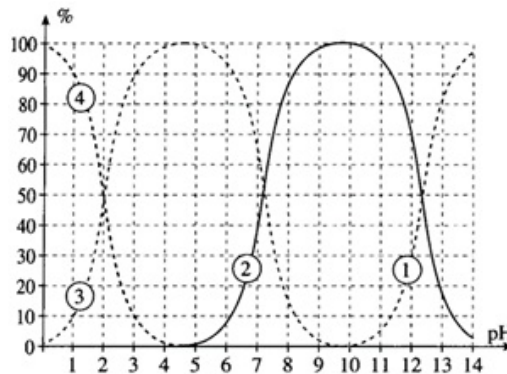
Q3.  $[\text{NH}_4^+] = [\text{HS}^-] = [\text{NH}_3] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  $[\text{S}^{2-}] = 1,6 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ; Q4. pH = 9,2

## Exercices ★

**Exercice n°4 Étude d'un triacide**

Q1. L'acide phosphorique  $\text{H}_3\text{PO}_4$  est un triacide.

- Écrire les couples acide/base. On note  $K_{Ai}$  les constantes d'acidité relatives aux trois couples. Indiquer quel couple possède la constante d'acidité la plus élevée.
- Tracer le diagramme de prédominance des espèces phosphorées.
- À partir du domaine de prédominance, identifier chacune des courbes du diagramme de distribution ci-dessous, sur lequel les courbes représentent le pourcentage de chacune des espèces lorsque le pH varie.



- En déduire les  $\text{p}K_{Ai}$  relatifs aux trois couples mis en jeu.
- Déterminer les domaines de pH tels que, en pourcentages de quantités de matière, on ait  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en quantité supérieure à 90% de la quantité totale d'acide phosphorique, puis  $\text{HPO}_4^{2-}$  en quantité supérieure à 90%.

Q2. Les valeurs exactes des trois  $\text{p}K_{Ai}$  sont respectivement 2,2 ; 7,2 et 12,3. Une solution de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  à  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a un pH de 4,7. Calculer la concentration des différentes espèces et classer celles-ci selon leur importance relative.

Q2.  $[\text{PO}_4^{3-}] = 3,49 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  $[\text{HPO}_4^{2-}] = 1,57 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 4,97 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ;  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 1,57 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

**Exercice n°5 L'eau de javel**

L'eau de Javel contient un mélange équimolaire de chlorure de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) et d'hypochlorite de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{ClO}^-$ ) en solution aqueuse.

Q1. Quelle est l'espèce responsable des propriétés acido-basiques de l'eau de Javel ?

Q2. Déterminer, pour une concentration en  $\text{ClO}^-$  de  $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  :

- la composition de la solution
- le pH de la solution
- le taux d'avancement  $\alpha$

Donnée :  $\text{HCl}$  : acide fort ;  $\text{HClO}$  : acide faible de  $\text{p}K_A = 7,4$ .

Q2.b)  $\text{pH} = 9,7$  ; Q2.c)  $\alpha = 0,5\%$

**Exercice n°6 Étude d'un mélange**

On prépare 200,0 mL de solution en dissolvant  $3,0 \times 10^{-2}$  mol de borate de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{BO}_2^-$ ),  $\text{pK}_{a1} = 9,2$  et  $2,0 \times 10^{-2}$  mol de chlorure d'anilinium ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$ ),  $\text{pK}_{a2} = 4,5$ .

- Q1. Tracer un diagramme de prédominance des 2 couples.
- Q2. Écrire l'équation-bilan de la réaction prépondérante. Faire un premier bilan en ne considérant que cette réaction.
- Q3. Écrire l'équation-bilan de toutes les autres réactions susceptibles de se produire. Déterminer leur constante de réaction. Conclure.
- Q4. Déterminer la composition finale du système. En déduire une valeur approchée du pH de la solution.

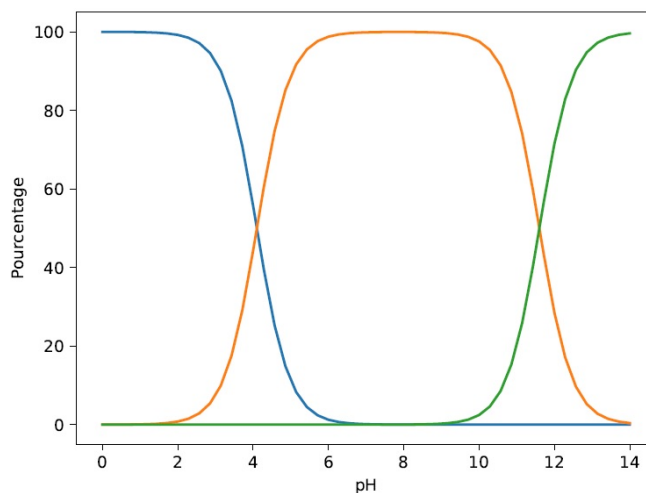
---

Q4.)

**Exercice n°7 Sachet de vitamine C**

En solution aqueuse, l'acide ascorbique  $\text{AscH}_2$  se comporte comme un diacide dont les  $\text{pK}_a$  (à 25 °C) sont :  $\text{pK}_{a1} = 4,1$  et  $\text{pK}_{a2} = 11,6$ . Un sachet de vitamine C contient de l'ascorbate de sodium  $\text{AscHNa}$  (masse molaire  $198 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). On dissout 500 mg d'un tel sachet dans 50,0 mL d'eau et on obtient une solution ( $S$ ) d'ascorbate de sodium ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{AscH}^-$ ).

- Q1. Donner les couples acido-basiques associés à ces  $\text{pK}_a$ . Placer les différentes espèces sur un diagramme de prédominance. Quel adjectif permet de qualifier l'espèce  $\text{AscH}^-$  ?
- Q2. Déterminer la concentration en ascorbate de sodium dans la solution ( $S$ ) puis déterminer la composition de la solution ( $S$ ) à l'équilibre.
- Q3. En déduire le pH de la solution ( $S$ ).



Courbes de population pour les espèces  $\text{AscH}_2$ ,  $\text{AscH}^-$ ,  $\text{Asc}^{2-}$

---

Q3.  $\text{pH} = 7,85$

---

Exercices ★ ★

---

**Exercice n°8 Titrage de l'ammoniac**

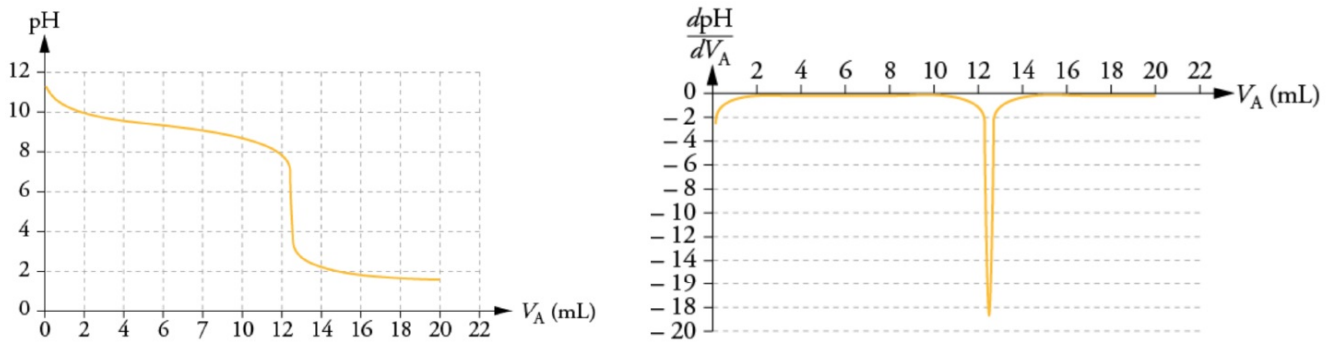
L'ammoniac  $\text{NH}_3$  est un gaz qui, dissous dans l'eau, donne une solution basique d'ammoniacale. Des solutions d'ammoniacale sont vendues dans le commerce. Ces solutions, après dilution, sont utilisées

comme produit nettoyant et détachant. On prélève un volume gazeux d'ammoniac  $V = 2,4 \times 10^{-1}$  L sous la pression  $P = 1015$  hPa à la température de  $20^\circ\text{C}$  que l'on dissout dans de l'eau distillée pour obtenir  $V_{S_1} = 1,0$  L de solution aqueuse d'ammoniaque  $S_1$ . Le pH de la solution  $S_1$  est mesuré et a pour valeur 10,6.

- Q1. Déterminer la concentration en quantité de matière  $C_1$  de la solution d'ammoniaque préparée  $S_1$ .
- Q2. Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniaque avec l'eau. Identifier les couples acide/base qui interviennent.
- Q3. La réaction est-elle totale ? Justifier la réponse.
- Q4. Déterminer par un calcul simple le pH de la solution  $S_1$  et comparer à l'indication de l'énoncé.

Un laborantin retrouve dans une armoire une bouteille qui semble assez ancienne d'un produit ménager d'une solution commerciale d'ammoniaque. Sur l'étiquette, on peut lire « titre massique 12% ». La densité de la solution commerciale est  $d = 0,923$ . On rappelle que le titre massique correspond ici au rapport de la masse d'ammoniaque sur la masse de solution.

Le laborantin souhaite réaliser un suivi pH-métrique en titrant 10,0 mL de la solution commerciale d'ammoniaque diluée 50 fois, par une solution d'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ ) de concentration  $C_A = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Il obtient les courbes ci-dessous :



- Q5. Écrire la réaction support du titrage et calculer sa constante d'équilibre. Conclure.
- Q6. En exploitant la courbe de titrage, déterminer le titre massique de la solution commerciale. Conclure.
- Q7. Démontrer qu'à la demi-équivalence on a  $\text{pH} = \text{p}K_A$  où  $\text{p}K_A$  est le  $\text{p}K_A$  du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ . Vérifier la cohérence avec la courbe de pH.

Données :

- Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$
- $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$
- Masse molaire ammoniac :  $M(\text{NH}_3) = 17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

---

Q6.  $t = 11,3\%$