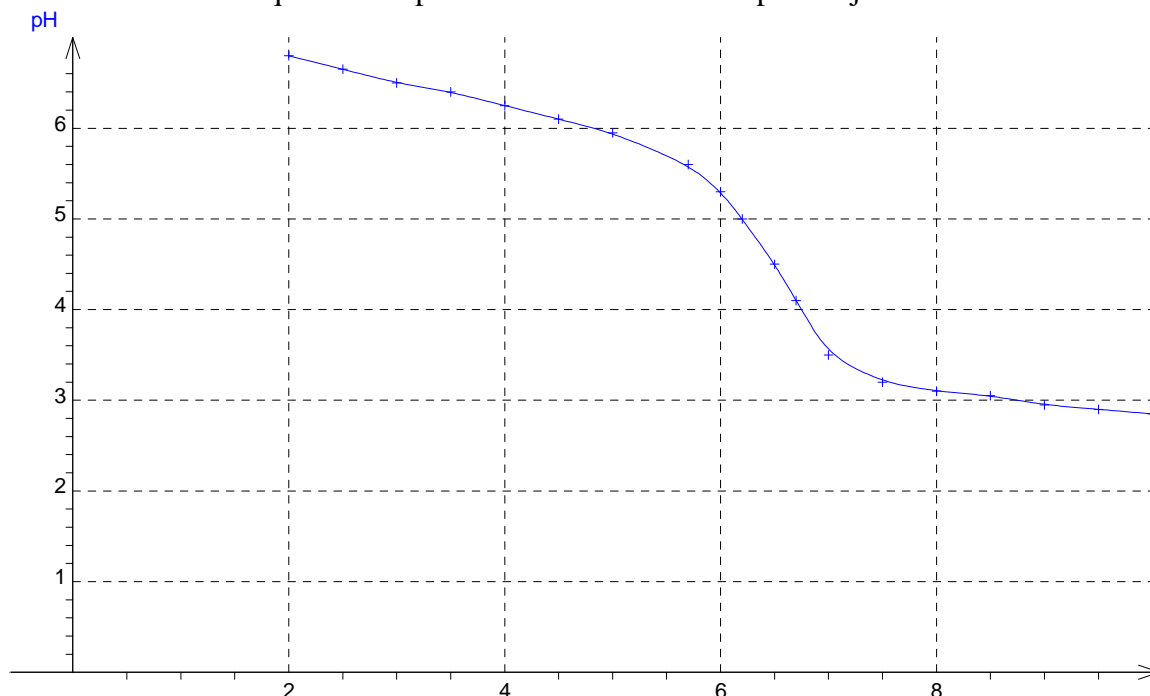


Fiche d'exercices sur les acides et les bases n° 3

Exercice n° 1 : Dosage pH-métrique

On se propose de vérifier la concentration des ions hydrogencarbonate HCO_3^- d'une eau minérale, indiquée sur l'étiquette. Pour cela, on suit l'évolution du pH de 100 mL de cette eau dans lesquels on verse progressivement une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 0,1 \text{ mol/L}$ (voir courbe ci-dessous).

1. Ecrire l'équation de la réaction entre les ions hydrogencarbonate et les ions H_3O^+ contenus dans l'acide utilisé (les ions hydrogencarbonate sont transformés en H_2CO_3).
2. Donner l'expression de la constante de réaction de cette réaction.
3. Déterminer graphiquement :
 - Le point équivalent et en déduire la concentration des ions hydrogencarbonate dans cette boisson.
 - Le pK_A du couple ($\text{H}_2\text{CO}_3 / \text{HCO}_3^-$).
4. Quelle est la valeur de la constante de réaction (il faut utiliser le résultat de la question précédente) et que pouvez vous en conclure ?
5. Déterminer théoriquement le pH du milieu réactionnel après l'ajout de 5 mL d'acide.



Exercice n° 2 : Etude d'une solution acide

Une solution d'acide méthanoïque de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à un pH égal à 2,4.

1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide méthanoïque sur l'eau.
2. Calculer les concentrations de toutes les espèces chimiques en solution. En déduire le pK_A du couple acido-basique considéré.
3. À 40 mL d'acide méthanoïque $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute 10 mL de méthanoate de sodium $0,1 \text{ mol/L}$.
 - 3.1. Comment s'appelle une telle solution et quelle est sa principale propriété ?
 - 3.2. En supposant qu'aucune réaction n'ait eu lieu dans le milieu réactionnel au cours du mélange, déterminer le pH de la solution.

Exercice 3 : Comme un poisson dans l'eau (8 points)

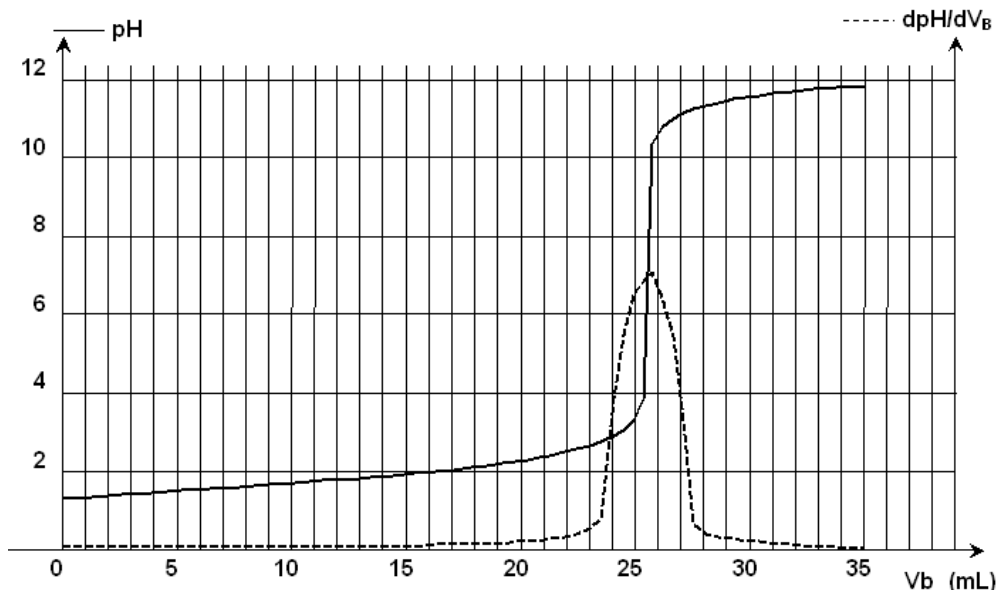
L'aquariophilie est une passion qui touche de plus en plus d'amateurs mais aussi de néophytes. De nombreux facteurs peuvent contribuer à un déséquilibre dangereux pour la vie et la santé des poissons. Il est donc nécessaire de contrôler régulièrement la qualité de l'eau.

Le pH de l'eau est la première grandeur qu'il faut mesurer, au moins une fois par semaine, et ajuster éventuellement. En effet, certains poissons ne peuvent évoluer que dans un milieu acide (c'est le cas des poissons d'Amazonie comme les Néons ou les Tétras), d'autres dans un milieu basique (c'est le cas des poissons d'Amérique Centrale comme les Platy et les Molly). Aucun de ces poissons ne tolère une trop forte teneur en ions ammonium (NH_4^+) ou en ions nitrite (NO_2^-) : le cycle de l'azote doit donc être surveillé en évitant soigneusement la surpopulation de l'aquarium et l'excès de nourriture.

D'après "Poissons et aquariums" - Édition Larousse

1. Étude d'une solution commerciale destinée à diminuer le pH de l'aquarium

Sur l'étiquette du produit on peut lire que la solution commerciale S_0 est constituée d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- (\text{aq})$) mais aucune concentration n'est indiquée. La transformation conduisant à l'acide chlorhydrique étant totale, la concentration c_0 de la solution commerciale est égale à la concentration en ions H_3O^+ . On cherche à déterminer cette concentration en faisant un titrage pH-métrique. Pour cela on dilue 50 fois la solution commerciale et on procède au titrage d'un volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de la solution diluée S_A à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium S_B ($\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq})$) de concentration molaire en soluté apporté $c_B = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient la courbe de la **figure 1**. On a également fait apparaître la courbe représentant la dérivée du pH en fonction du volume de soude versé.



1.1. Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

1.2. Équivalence

1.2.1. Définir l'équivalence.

1.2.2. En déduire la valeur de la concentration des ions oxonium dans la solution diluée S_A .

1.2.3. Montrer que dans la solution commerciale, la concentration des ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$ est voisine de $2,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Cette valeur sera utilisée pour la suite de l'exercice.

1.3. On désire diminuer le pH de l'eau de l'aquarium et l'amener à une valeur proche de 6 alors qu'il était initialement égal à 7. Sur le mode d'emploi du fabricant on peut lire qu'il faut verser, en une fois, 20 mL de la solution commerciale dans 100 L d'eau. Pour simplifier le calcul, on considérera que le volume final reste égal à 100 L.

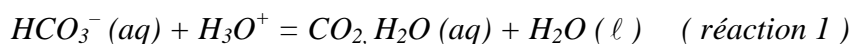
Quelle serait la valeur du pH final de l'eau de l'aquarium s'il n'y avait qu'une simple dilution des ions H_3O^+ ?

1.4. L'eau étant toujours plus ou moins calcaire, elle contient des ions hydrogencarbonate ($HCO_3^-(aq)$) dont il faut tenir compte.

1.4.1. Dans une solution aqueuse, les espèces carbonées peuvent prendre 3 formes acido-basiques : CO_2, H_2O, HCO_3^- et CO_3^{2-} .

Tracer sur le même diagramme, le diagramme de prédominance de ces espèces carbonées sachant que les pK_A correspondants sont $pK_{A1} (CO_2, H_2O / HCO_3^-) = 6,4$ et $pK_{A2} (HCO_3^- / CO_3^{2-}) = 10,3$. Quel effet aura le passage du pH de 7 à 6 sur une solution contenant des ions hydrogencarbonate ?

Les ions H_3O^+ introduits vont, en effet, réagir avec ces ions hydrogencarbonate. L'équation associée à la réaction considérée est la suivante :



1.4.2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K_1 associée à l'équation de la réaction 1 en fonction des concentrations des différentes espèces chimiques présentes.

1.4.3. Exprimer cette constante d'équilibre en fonction de la constante d'acidité K_A du couple :



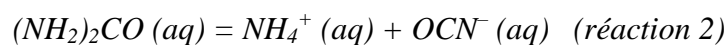
Déterminer sa valeur numérique. (Donnée : $K_A = 10^{-6,4}$)

1.5. L'eau utilisée pour l'aquarium est très calcaire.

Sachant que des ions H_3O^+ sont consommés si l'eau est calcaire Le pH final sera-t-il supérieur, égal ou inférieur au pH calculé à la question 1.3. ?

2. Étude de la formation des ions ammonium.

L'urée, de formule $(NH_2)_2CO$, est un polluant de l'aquarium. Elle est contenue dans les déjections de certains poissons et conduit, au cours d'une réaction lente, à la formation d'ions ammonium NH_4^+ et d'ions cyanate OCN^- selon l'équation :



L'étude de la cinétique de cette réaction 2 peut être réalisée par conductimétrie. Pour cela on prépare un volume $V = 100,0$ mL d'une solution d'urée de concentration molaire en soluté apporté égale à $c = 0,020$ mol.L⁻¹ et on suit sa décomposition en la maintenant dans un bain marie à 45 °C. À différentes dates, on mesure la conductivité de la solution.

La conductivité σ de cette solution peut s'exprimer en fonction des concentrations des espèces ioniques en solution et des conductivités molaires ioniques (les ions H_3O^+ et $HO^-(aq)$ sont en très faible quantité et pourront ne pas être pris en compte). On a donc la relation suivante :

$$\sigma = \lambda_{NH_4^+} [NH_4^+] + \lambda_{OCN^-} [OCN^-]$$

2.1. Montrer que la concentration de la solution en ions $NH_4^+(aq)$ peut être déterminée à partir de la mesure de la conductivité de la solution, les conductivités molaires ioniques étant connues.

2.2. Évolution du système chimique

2.2.1. Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système (tableau d'avancement)

Tableau d'évolution du système chimique

État	Avancement (mol)	(NH ₂) ₂ CO (aq) = NH ₄ ⁺ (aq) + OCN ⁻ (aq)		
		Quantités de matière (mol)		
		(NH ₂) ₂ CO (aq)	NH ₄ ⁺ (aq)	OCN ⁻ (aq)
État initial	$x = 0$			
État en cours d'évolution	x			
État final en supposant la transformation totale	x_{max}			

2.2.2. En déduire la relation, à chaque instant, entre la concentration en ions NH₄⁺ (aq) en solution et l'avancement de la réaction.

2.2.3. Calculer l'avancement maximal x_{max} .

2.3. La vitesse volumique de réaction est donnée par la relation : $v(t) = \frac{1}{V} \left(\frac{dx}{dt} \right)$ où x est

l'avancement de la réaction à l'instant de date t et V le volume de la solution.

Décrire, en utilisant la courbe précédente, l'évolution de cette vitesse.

2.4. Calculer cette vitesse en $t = 0$

2.5. Définir puis déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.

2.6. Dans l'aquarium, la valeur de la température est seulement de 27°C. Tracer sur la **figure 2** l'allure de la courbe précédente à cette température.

Figure 2 : Cinétique de la décomposition de l'urée.

