



TD 5 – Equilibre acido-basique

Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- Reconnaître une réaction acide-base à partir de son équation.
- Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre pour une équation de réaction,
- Retrouver les valeurs de constantes thermodynamiques d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance.
- Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.
- Utiliser les diagrammes de prédominance ou d'existence pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires.

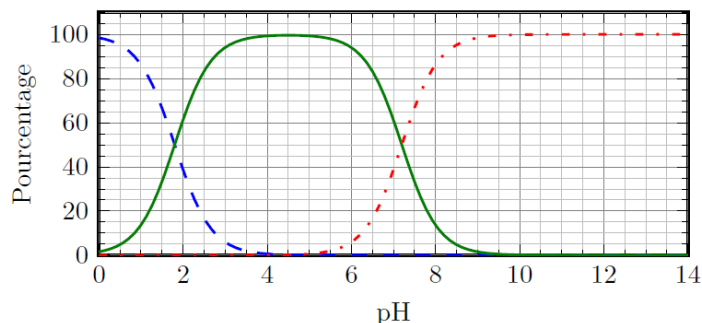
Exercice 1 : Diagramme de distribution de l'acide sulfureux

★★★

✓ Courbe de distribution

Les courbes de distribution des différentes formes acido-basiques du diacide sulfureux H_2SO_3 sont représentées ci-après.

- 1) Ecrire les couples acido-basiques liés à ce diacide.
- 2) Attribuer les courbes aux différentes formes acido-basiques en justifiant. Déterminer les pK_a des couples.
- 3) On étudie une solution de concentration total en espèces soufrées $C = 0.1 \text{ mol/L}$. Déterminer graphiquement les concentrations des espèces dans une solution à $pH = 2$.
- 4) Retrouver par le calcul les concentrations des espèces non négligeables.
- 5) Déterminer alors la concentration des espèces minoritaires et vérifier qu'on avait bien raison de les négliger.



Exercice 2 : Acide fort ou faible ?

★★★

✓ Calcul de pH

On considère une solution aqueuse d'acide nitreux HNO_2 dont la concentration initiale en acide est égale à $C_0 = 0,10 \text{ mol/L}$. On néglige les ions oxonium provenant de l'autoprotolyse de l'eau. Le pH d'une telle solution vaut 2.2.

- 1) Ecrire la réaction entre l'acide nitreux et l'eau.
- 2) Rappeler la définition d'un acide fort. L'acide nitreux est-il un acide fort ? Justifier.
- 3) Quel serait le pH d'un acide fort de même concentration ?

Exercice 3 : L'acide formique

★★★

✓ Calcul de pH

En 1671, le naturaliste anglais John Ray a isolé, par distillation d'un grand nombre de fourmis mortes, un liquide incolore à forte odeur âcre et au caractère acide nommé acide formique, du latin formica qui signifie « fourmi ». On retrouve l'acide formique dans le dard et les piqûres d'autres insectes, comme les abeilles, mais aussi sur les poils qui composent les feuilles de certaines plantes urticantes telles que les orties.



L'acide formique est un acide faible de formule chimique $HCOOH$. Le pK_a du couple auquel il appartient est égal à 3.8.

1) L'acide formique : l'arme des fourmis.

Certaines espèces de fourmis (ex. : *Formica*), pour se défendre, mordent avec leurs mandibules et déposent de l'acide formique sur les plaies, voire le projettent parfois à quelques centimètres. La réaction avec l'eau des tissus est exothermique et occasionne des brûlures.

- a) La densité de l'acide formique est de 1.22. L'acide formique projeté par certaines fourmis du genre *Formica* est dilué à 50%. Calculer la concentration molaire de l'acide formique projeté par les fourmis. On donne $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$.
- b) Ecrire l'équation de la réaction chimique entre l'acide et l'eau, à l'origine des brûlures.
- c) Calculer sa constante d'équilibre.
- d) Calculer le pH d'une telle solution.

2) L'estomac du tamanoir ou fourmilier géant

La digestion des aliments dans l'estomac nécessite un milieu acide de pH environ égal à 2. Chez la plupart des mammifères, ce pH est atteint grâce à la production de suc gastrique contenant de l'acide chlorhydrique dans l'organisme. En revanche, l'appareil digestif du tamanoir est différent en raison de son régime alimentaire : il mange jusqu'à 30 000 fourmis par jour !



- a) L'acide chlorhydrique HCl est un acide fort. Quelle doit être la concentration de cet acide dans une solution pour que son pH soit égal à 2,0 ?
- b) La concentration en acide formique dans l'estomac du tamanoir doit-elle être supérieure ou inférieure à la concentration calculée au 2a) ? Justifier.
- c) La calculer.

Exercice 4 : Pluies acides

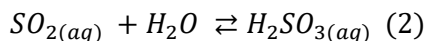
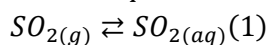
★★★

- #### ✓ Diagramme de distribution
- #### ✓ Calcul de pH

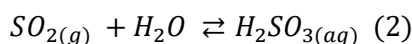
L'eau de pluie est naturellement acide (pH voisin de 6), en raison du dioxyde de carbone qu'elle dissout. Cette acidification est très nettement augmentée dans les zones à forte activité industrielle. La pollution par les oxydes de soufre constitue l'une des hypothèses avancées pour expliquer ce phénomène.

Pour modéliser l'effet du dioxyde de soufre SO_2 sur l'acidité de l'eau, on place de l'eau initialement pure dans un récipient à l'intérieur duquel est maintenue une pression constante de dioxyde de soufre gazeux égale à $8,0 \cdot 10^{-8} \text{ bar}$. SO_2 sera considéré comme un gaz parfait. La température est de 25°C .

Le dioxyde de soufre se dissout et s'hydrate selon les équilibres suivants :



Pour la commodité des calculs, on considère comme négligeable la concentration de $SO_{2(aq)}$, les équations (1) et (2) sont alors regroupées et l'équation (3) résultante est caractérisée par sa constante thermodynamique $K^0 = 1,25$:



- 1) Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques du soufre intervenant dans la solution aqueuse. *Données* : $pK_{a1} = pK_a(H_2SO_3/H_2SO_3^-) = 1,8$; $pK_{a2} = pK_a(H_2SO_3^-/SO_3^{2-}) = 7,2$.
- 2) Sachant que la solution à l'équilibre est plus acide que l'eau de pluie naturelle, quelle espèce du diagramme de prédominance précédent est assurément en concentration négligeable ?
- 3) En déduire l'équation chimique responsable majoritairement de l'acidification de l'eau à partir de H_2SO_3 .
- 4) Déterminer à partir de l'équilibre (3) la concentration de H_2SO_3 à l'équilibre. Calculer alors le pH de la solution aqueuse.
- 5) Vérifier l'hypothèse formulée au 2).

Exercice 5 : Prédiction d'une réaction

★★★

- ✓ *Diagramme de prédominance*
- ✓ *Calcul de pH*

On introduit $1,00 \text{ mmol}$ de sulfure d'ammonium $(NH_4)_2S$ dans une fiole jaugée de 100 mL , et on complète on trait de jauge en agitant régulièrement, pour que la dissolution soit complète et la solution homogène. Les pK_a des couples intervenant dans cet exercice sont $pK_{a1} = 9,2$ pour le couple NH_4^+ / NH_3 et $pK_{a2} = 13,0$ pour le couple HS^- / S^{2-} .

- 1) En s'appuyant sur un diagramme de prédominance pour raisonner, déterminer la composition d'équilibre de la solution aqueuse obtenue, ainsi que son pH prévisible.
- 2) On constate qu'en fait, quelle que soit la capacité de la fiole jaugée utilisée, la solution obtenue par dissolution de la même quantité de sulfure d'ammonium a toujours le même pH ! Comment peut-on expliquer ce phénomène ?

Exercice 6 : pH d'un acide très dilué

★★★

- ✓ *Calcul de pH*
- ✓ *Autoprotolyse de l'eau*

Calculer le pH d'une solution d'acide fort de concentration $C = 10^{-8} \text{ mol/L}$.