

Réactions acido-basiques

Travaux Dirigés

Méthodologie : Comment travailler les exercices ?

Avant la séance de TD :

- Sur une feuille de brouillon, avec un crayon à la main et le chapitre ouvert sous les yeux.
- Essayer des « trucs » même si cela n'aboutit pas.
- Faire des schémas complets et suffisamment grands.
- Ne rien écrire sur l'énoncé de TD afin de pouvoir refaire les exercices après la correction en classe.
- Réfléchir environ 10 à 15 min sur chaque exercice demandé. Si vous bloquez complètement sur une question/un exercice, passez à la suite au bout de 10 min, et me poser des questions.

Après la séance de TD :

- Refaire les exercices corrigés ensemble, sans regarder le corrigé dans un premier temps.
- Une fois l'exercice terminé ou si vous êtes totalement bloqué, reprendre avec le corrigé.

Echauffement : Savoir-faire

Cahier d'entraînement : fiche n°22 : 22.5 et 22.6 et fiche n°24 : 24.13 à 24.16

Savoir-faire 1 - Relier le pH aux concentrations de H_3O^+ et de HO^-

Calculer la concentration en ion oxonium $[H_3O^+]$ et en ion hydroxyde $[HO^-]$ pour :

- du jus de citron à 25°C dont le pH vaut 2;
- du détergeant à 25°C dont le pH vaut 8,5;
- de la salive dont le pH vaut 6,9.

Précisez pour chacune de ces solutions si elle est acide, basique ou neutre.

Données : à 25 °C, $pK_e = 14$; à 37 °C, $pK_e = 13,6$.

Savoir-faire 2 - Déterminer le coefficient de dissociation pour un acide faible et une base faible

CH_3COOH est un acide faible dans l'eau, avec $pK_A = 4,8$ pour le couple CH_3COOH/CH_3COO^- .

- Écrire la réaction de l'acide acétique avec l'eau.
- Étant donnée la valeur de la constante de réaction (constante d'acidité), que vous préciserez, comment qualifieriez-vous la réaction ?
- Par une astucieuse approximation sur le coefficient de dissociation α , proposez une expression simplifiée de K_A en fonction de α .
- En déduire une estimation de α dans le cas où $c_{ini} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Commentez.

NH_3 est une base faible dans l'eau, avec $pK_A = 9,2$ pour le couple NH_4^+/NH_3 .

- Écrire la réaction de l'ammoniac avec l'eau.
- Étant donnée la valeur de la constante de réaction (constante d'acidité), que vous préciserez, comment qualifieriez-vous la réaction ?
- Par une astucieuse approximation sur le coefficient de dissociation α , proposez une expression simplifiée de K_A en fonction de α .
- En déduire une estimation de α dans le cas où $c_{ini} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Commentez.

Savoir-faire 3 - Déterminer le caractère quantitatif d'une réaction

- Écrire la réaction d'autoprotolyse de l'hydrogénocarbonate HCO_3^- . Cette réaction est-elle quantitative ?
- Écrire la réaction entre l'acide acétique et l'hydrogénocarbonate HCO_3^- . Cette réaction est-elle quantitative ?

Savoir-faire 4 - Déterminer le pH d'une solution après mise en solution d'un acide ou d'une base

- Déterminer le pH à l'équilibre d'une solution d'acide chlorhydrique dont la concentration en soluté apporté vaut $c_{ini} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Même question dans le cas $c_{ini} = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Déterminer le pH à l'équilibre d'une solution de soude dont la concentration en soluté apporté vaut $c_{ini} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Même question dans le cas $c_{ini} = 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Déterminer le pH à l'équilibre d'une solution d'acide méthanoïque $HCOOH$ dont la concentration en soluté apporté vaut $c_{ini} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Déterminer le pH à l'équilibre d'une solution d'ammoniac dont la concentration en soluté apporté vaut $c_{ini} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Savoir-faire 5 - Utiliser la formule de Henderson-Hasselbalch

On dissout du carbonate de sodium solide Na_2CO_3 (concentration totale dissoute notée $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) dans un litre d'eau. On mesure un $pH = 8$ à l'équilibre.

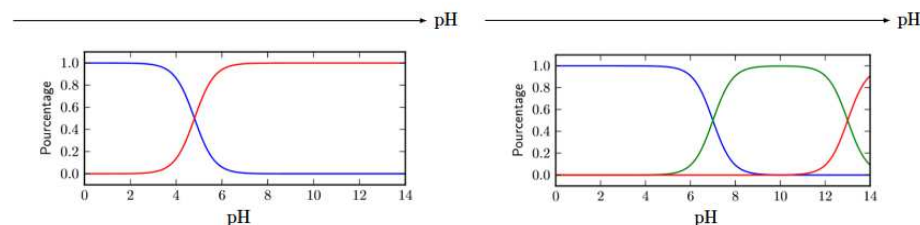
- Quelle est la composition finale de la solution ?

Savoir-faire 6 - Construire et utiliser un diagramme de prédominance

- À partir des diagrammes de distribution, construire le diagramme de prédominance et en déduire les pK_A des couples impliqués.

Couple de l'acide acétique :

Couples du diacide sulfureux H_2S :



- Donner la composition d'une solution de diacide sulfureux ayant un $pH = 11$.

Répondre en utilisant des diagrammes de prédominance :

- Les espèces NH_3 et CH_3COOH peuvent-elles coexister ?
- (CO_2, H_2O) et CO_3^{2-} peuvent-ils coexister ?

Savoir-faire 7 - Utiliser la méthode de la réaction prépondérante

On mélange en solution aqueuse de l'acide éthanóïque ($c_{0,1} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) et de l'ammoniac ($c_{0,2} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$).

On donne les pK_A des couples suivants :

$$NH_4^+/NH_3 : pK_{A1} = 9,3 ;$$

$$CH_3COOH/CH_3COO^- : pK_{A2} = 4,8$$

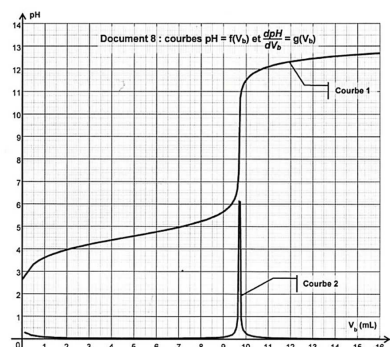
- Quel est l'état final du système ?

Savoir-faire 8 - Exploiter un titrage pH-métrique

L'ibuprofène est un acide noté $R - COOH$.

On réalise le titrage de l'ibuprofène contenu dans un comprimé d'« ibuprofène 400 mg » :

- On réduit en poudre le comprimé dans un mortier à l'aide d'un pilon ;
- On sépare la molécule active des excipients par dissolution dans l'éthanol que l'on évapore ensuite (les excipients sont insolubles dans l'éthanol) ;
- On introduit la poudre obtenue dans un bécher et on ajoute environ 40 mL d'eau distillée ;
- Le titrage est effectué à l'aide d'une burette graduée contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$) de concentration molaire apportée $c_b = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Le titrage est suivi par pH-métrie.



Données :

Masse molaire de l'ibuprofène : $M(C_{13}H_{18}O_2) = 206 \text{ g.mol}^{-1}$.

- Réaliser un schéma du montage permettant d'effectuer le titrage.
- Écrire l'équation de la réaction support de titrage.
- Quelles caractéristiques doit posséder une réaction chimique pour être utilisée lors d'un titrage ?
- Déterminer la quantité de matière d'ions hydroxyde $n_E(HO^-)$ versée à l'équivalence et en déduire la quantité de matière $n_i(R - COOH)$ d'ibuprofène titré.
- Déduire des résultats précédents la masse m d'ibuprofène titré et comparer cette dernière à la valeur attendue.
- Parmi les indicateurs colorés acido-basiques proposés dans le tableau ci-après, quel est celui qui est le mieux adapté au titrage précédent ? Justifier.

Indicateur coloré	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
Phénolphthaléine	incolore	8,2 – 10	rose
Jaune d'alizarine	jaune	10,1 – 12,0	rouge-orangé

Savoir-faire 9 - Exploiter un titrage conductimétrique

L'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_{2(s)}$ confère à l'eau qui se trouve dans les pores du béton (solution interstitielle) un caractère fortement basique.

On étudie une solution aqueuse recueillie à la surface d'un béton, modélisée par une solution contenant des ions Ca^{2+} et HO^- compte tenu de la solubilité de l'hydroxyde de calcium.

Le volume prélevé est égal à $V_0 = 100 \text{ mL}$, il est titré par une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+ + Cl^-$) concentré de concentration $c_A = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. Le titrage est suivi par conductimétrie : la conductivité σ de la solution titrée est mesurée en fonction du volume V de titrant ajouté. La courbe expérimentale est présentée figure 1.

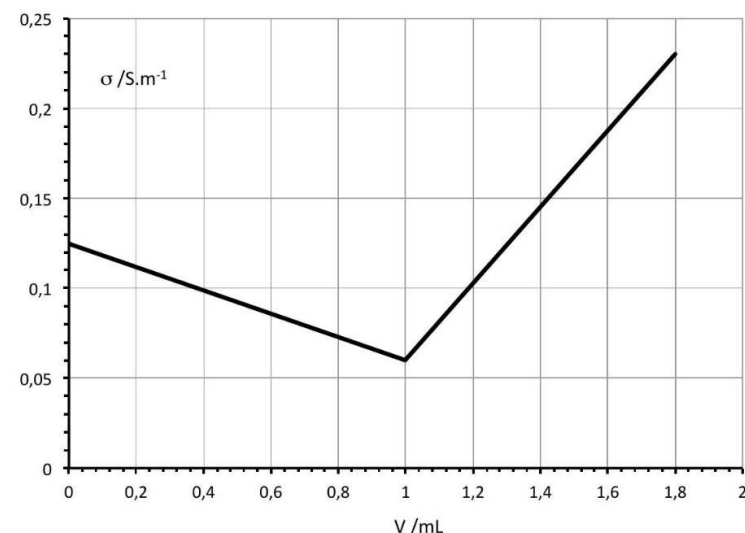


Figure 1 – Suivi conductimétrique du dosage de la solution recueillie en surface du béton.

- Écrire la réaction de titrage et indiquer la valeur de sa constante d'équilibre à 298 K.
- Quel est le pH de la solution prélevée à la surface du béton ?
- Justifier qualitativement (sans calculs) mais de façon détaillée l'allure de la courbe conductimétrique $\sigma = f(V)$ obtenue.
- Dessiner en la justifiant l'allure de la courbe qui aurait été obtenue à l'occasion d'un suivi pH-métrique. Préciser la valeur du pH au point équivalent.

Données : conductivités molaires ioniques Λ^0 en $\text{mS.m}^2\text{mol}^{-1}$

Ion	H_3O^+	HO^-	Cl^-	Ca^{2+}
Λ^0	35,0	19,8	7,6	11,9

Exercices incontournables

Exercice 1 : Mise en solution d'un comprimé d'aspirine (★★★)

Un comprimé d'aspirine contient de l'acide acétylsalicylique, que l'on notera ici AH . On note également A^- sa base conjuguée.

On dissout une certaine masse de AH dans $V = 500$ mL d'eau afin d'obtenir une concentration totale $C = 5,55 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹. On envisage deux moyens d'étude de la solution : par mesure du pH, puis par mesure de la conductivité.

On mesure le pH de la solution : $pH = 2,9$.

- Q1. Calculer la concentration en ions oxonium H_3O^+ .
- Q2. En écrivant l'équation de la réaction de l'acide avec l'eau, déterminer l'avancement final x_f .
- Q3. Déterminer l'avancement maximal x_{max} . La réaction est-elle totale ? Cet acide est-il fort ou faible ?
- Q4. Déterminer la constante d'acidité du couple AH/A^- .

On mesure maintenant la conductivité de la solution : $\sigma = 44$ mS/m.

- Q5. Exprimer la conductivité en fonction des concentrations des ions présents en solution. À l'aide du tableau d'avancement, en déduire l'avancement final x_f .
- Q6. En déduire les concentrations molaires des espèces à l'équilibre et la constante d'acidité du couple AH/A^- .

Q7. À priori, laquelle des deux méthodes est la plus précise ?

On donne les conductivités molaires ioniques à 298 K :

$$\lambda_1 = \lambda(H_3O^+) = 35,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1} \text{ et } \lambda_2 = \lambda(A^-) = 3,6 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}.$$

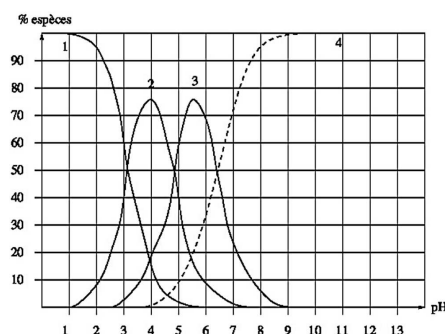
Exercice 2 : Acide citrique (★★★)

L'acide citrique $C_6H_8O_7$ est un triacide, que l'on notera H_3A . Le graphe ci-contre donne le diagramme de distribution en fonction du pH.

- Q1. Associer à chaque courbe l'espèce chimique correspondante.
- Q2. En déduire les constantes d'acidité de chaque couple.
- Q3. Construire le diagramme de prédominance en précisant les couples mis en jeu.

On a préparé $V = 250,0$ mL de solution d'acide citrique en dissolvant $m = 1,05$ g d'acide citrique monohydraté $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$.

- Q4. Calculer la concentration c de la solution en acide citrique.
- Q5. Déterminer la composition du mélange pour $pH = 4,5$.



Exercice 3 : Dosage de l'acidité du lait (★★★)

Le lait est un produit hautement périssable. Il contient approximativement 5% de lactose qui, sous l'action de bactéries, est transformé en acide lactique ($C_3H_6O_3$).

On évalue en degré Dornic (°D) l'acidité d'un lait : 1 degré Dornic correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait. Juste après la traite, le lait frais a une acidité de 15 à 18°D. Celle-ci, sous l'action des bactéries lactiques, peut progressivement augmenter.

Lorsque l'acidité dépasse 37°D, la caséine va flocculer (le lait va "tourner"). Moins le lait est frais, plus son acidité totale est grande. Cependant, quelle que soit la fraîcheur du lait, son pH sera toujours supérieur à 5. La détermination de l'acidité d'un lait est donc un moyen simple pour déterminer si l'activité bactérienne (fermentation) a débuté et si le lait est frais.

Ainsi, dans les fermes laitières, un peu de lait est régulièrement dosé pour déterminer sa teneur en acide lactique et pour valider sa commercialisation. Les échantillons de lait de 10 mL sont titrés par une solution de $NaOH$ de concentration $c_B = 0,111$ mol/L.

Pour le lait étudié, on obtient un volume équivalent $V_B = 1,7$ mL.

On donne $pK_a(C_3H_6O_3/C_3H_5O_3^-) = 3,9$, et la masse molaire de l'acide lactique $M = 90$ g/mol.

- Q1. Quelle forme (acide lactique $C_3H_6O_3$ ou ions lactates $C_3H_5O_3^-$) prédomine dans le lait quel que soit son état de fraîcheur ?
- Q2. Écrire l'équation support du titrage.
- Q3. Le lait dosé est-il frais ?

Exercices d'entraînement

Exercice 4 : Équilibres de l'acide tartrique (★★★)

L'acide tartrique est un diacide fréquemment rencontré dans des denrées alimentaires d'origine végétale. On le note symboliquement H2T dans cet exercice.

On considère une solution alimentaire contenant 7,5 % en masse d'acide tartrique, en équilibre chimique sous ses différentes formes acido-basiques. Le pH de la solution est mesuré à 4,0. On approxime la masse volumique de la solution à celle de l'eau.

On donne :

- $pK_{a1}(H_2T/HT^-) = 3,0$ et $pK_{a2}(HT^-/T^{2-}) = 4,4$;
- Masse molaire de l'acide tartrique $M = 150$ g.mol⁻¹.

- Q1. Calculer la concentration molaire totale C en acide tartrique de la solution.
- Q2. Construire le diagramme de prédominance de l'acide tartrique. En déduire que l'on peut approximer $C \approx [HT^-] + [T^{2-}]$ dans la solution étudiée.
- Q3. Calculer la concentration molaire des différentes formes acido-basiques.

Exercice 5 : Titrage d'un mélange d'acides (★★★)

On dispose d'une solution contenant trois acides avec des concentrations inconnues :

- de l'acide éthanóïque (aussi appelé acide acétique) (concentration inconnue c_{03}),
- des ions ammonium (concentration inconnue c_{02}),
- de l'acide chlorhydrique (concentration inconnue c_{01}).

Afin de déterminer ces concentrations, on effectue un titrage suivi par conductimétrie, car dans ce cas un titrage pH-métrique ne permet pas de visualiser toutes les équivalences. La solution servant à titrer (et donc présente dans la burette) est une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude, $\text{Na}^+_{(aq)}$ et $\text{HO}^-_{(aq)}$), de concentration connue notée c_B (B pour burette).

Données :

- Couple acide base impliquant l'acide acétique :
 $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $pK_{a1} = 4,8$.
- Couple acide base impliquant l'ion ammonium :
 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $pK_{a2} = 9,2$.
- L'acide chlorhydrique est un acide fort, qui se dissocie complètement et apporte des ions H_3O^+ et Cl^- .
- Conductivités molaires ioniques λ : voir tableau.

Ions	λ (mS.m ² .mol ⁻¹)
H_3O^+	34,98
HO^-	19,86
Cl^-	7,63
K^+	7,35
NH_4^+	7,34
NO_3^-	7,142
Ag^+	6,19
Na^+	5,01
CH_3COO^-	4,09

On indique également que les ions H_3O^+ apportés par l'acide chlorhydrique font que la solution est suffisamment acide pour que les formes acides des deux couples faibles soient prédominantes par rapport à leurs formes basiques.

Première étape indispensable : faire un schéma du bécher contenant le mélange, de la burette, avec les espèces chimiques présentes dans la burette et le bécher.

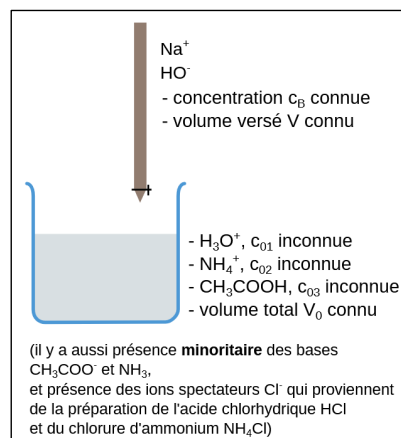
Noter les concentrations connues et inconnues.

→ Tout ceci est déjà fait sur le schéma ci-contre.

Il y a trois acides dans la solution à titrer, donc la base HO^- (présente dans la burette) va réagir successivement avec chacun d'entre eux.

Ainsi HO^- va réagir avec un acide 1 jusqu'à épuisement de cet acide, puis avec un acide 2 jusqu'à épuisement de cet acide, et enfin avec l'acide 3 jusqu'à épuisement de l'acide 3.

- Construire une échelle des pK_a avec les couples en présence, et déterminer la première réaction qui a lieu. Puis une fois le réactif épuisé, la seconde réaction, et enfin la troisième. Écrire les réactions successives correspondantes.
- Calculer la constante de réaction de la dernière réaction. Ces réactions peuvent-elles être supposées quasi-totales ?
- Établir une relation entre le volume équivalent V_{eq1} pour la première réaction de titrage, c_B , c_{01} , et le volume initial V_0 de solution.
- Faire ensuite de même pour la réaction 2, puis pour la réaction 3.

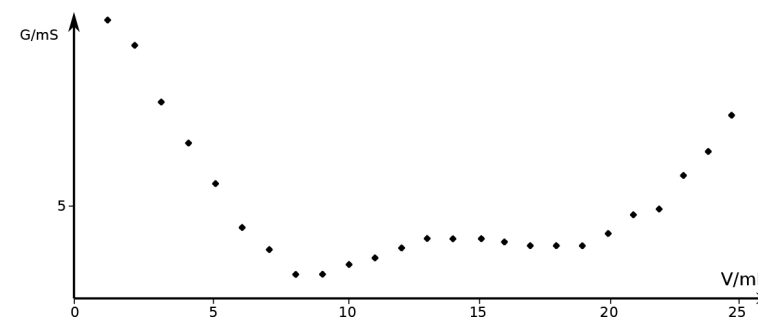
**Prédiction de l'évolution de la conductivité de la solution.**

Q5. Compléter le tableau ci-dessous en indiquant pour chaque ligne si la concentration de l'espèce chargée reste quasi nulle, reste constante, augmente ou diminue.

	$[\text{HO}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{NH}_4^+]$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{Na}^+]$	σ
$V < V_{eq1}$							
$V_{eq1} < V < V_{eq2}$							
$V_{eq2} < V < V_{eq3}$							
$V_{eq3} < V$							

Q6. En déduire quand la conductivité augmente, diminue ou reste approximativement constante.

Q7. On donne ci-dessous le résultat du suivi de la conductance au cours du titrage. En déduire les trois volumes équivalents.



Q8. En déduire les concentrations inconnues des trois acides.