

Chapitre 1

Réactions acido-basiques

Exercice 1 : EDTA ♥

Objectifs :

- Exprimer une constante d'acidité,
- Tracer et interpréter un diagramme de prédominance.

L'EDTA ou acide éthylènediaminetétraacétique en français est un tétraacide que l'on écrira YH_4 très utilisé pour soigner l'empoisonnement au plomb et plus largement dans l'industrie pour sa capacité à capter les ions métalliques. C'est toutefois une espèce chimique toxique et difficilement biodégradable, dont l'utilisation a été exclue dans les nettoyeurs prétendant à l'écocert européen.

Le tétraacide a pour $\text{p}K_a$ successifs :

$$\text{p}K_{a1} = 2,0 ; \text{p}K_{a2} = 2,7 ; \text{p}K_{a3} = 6,2 ; \text{p}K_{a4} = 10,3$$

1. Écrire les expressions des 4 constantes d'acidité en fonction des concentrations des espèces à l'équilibre.
2. Représenter le diagramme de prédominance de l'EDTA.
3. Sous quelle(s) forme(s) prédominante(s) existe l'EDTA dans une solution de :
 - (a) $\text{pH} = 4,5$;
 - (b) $\text{pH} = 10,3$.

Exercice 2 : Acide tartrique

Objectifs :

- Exprimer une constante d'acidité.
- Tracer et interpréter un diagramme de prédominance.

L'acide tartrique est un diacide fréquemment rencontré dans des denrées alimentaires d'origine végétale et en tant qu'additif alimentaire (antioxydant et régulateur d'acidité) sous le nom E334.

On le note symboliquement H_2T 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 égal à 4,0. On approxime la masse volumique de la solution à celle de l'eau.

1. Calculer la concentration molaire totale C en acide tartrique de la solution.
2. Construire le diagramme de prédominance de l'acide tartrique. En déduire que l'on peut approximer

$$C \approx [\text{HT}^-] + [\text{T}^{2-}]$$

dans la solution étudiée.

3. Calculer la concentration molaire des différentes formes acido-basiques.

Données :

- $\text{p}K_{a1} (\text{H}_2\text{T}/\text{HT}^-) = 3,0$ et $\text{p}K_{a2} (\text{HT}^-/\text{T}^{2-}) = 4,4$;
- Masse molaire de l'acide tartrique $M = 150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice 3 : Calcul de pH ♥

Objectifs :

- Distinguer un acide fort d'un acide faible,
- Déterminer un état final.

On fabrique les solutions numérotées ci-dessous en introduisant dans un litre d'eau :

- **Solution 1** : 1×10^{-2} mol d'acide chlorhydrique ;
- **Solution 2** : 1×10^{-2} mol d'acide cyanhydrique HCN ($pK_{a1} = 9,3$) ;
- **Solution 3** : 1×10^{-2} mol d'acide sulfureux H_2SO_3 ($pK_{a2} = 1,8$) ;
- **Solution 4** : 1×10^{-2} mol d'ammoniac ($pK_{a3} = 9,2$) ;
- **Solution 5** : 1×10^{-2} mol de H_2SO_3 et 1×10^{-2} mol de NH_3 ;
- **Solution 6** : 1×10^{-2} mol de HCN et 1×10^{-2} mol de NH_3 ;
- **Solution 7** : 5×10^{-2} mol d'hydrogénocarbonate de sodium ($pK_{a3}(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6,3$ et $pK_{a4}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$).

1. Déterminer le pH des différentes solutions.
2. Dans le cas des solutions 5 et 7, déterminer précisément la composition de la solution à l'état final.

Exercice 4 : Solution tampon

Objectif : Étudier une solution tampon

On dispose d'un litre d'une solution contenant 72 g de benzoate de sodium (NaC_6H_5COO), noté $NaBzt$. On ajoute 52 g d'acide benzoïque, noté $HBzt$.

1. Calculer le pH de la solution. On néglige la variation de volume après l'ajout d'acide.
2. À 100 mL de cette solution, on ajoute 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer le pH du mélange obtenu.
3. À 100 mL de la solution de départ, on ajoute 10 mL d'une solution de soude à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer le pH du mélange obtenu.
4. Comment appelle-t-on la solution de départ ? Quelles en sont les propriétés et dans quelles conditions ces propriétés sont-elles conservées ?

Données :

- $pK_a(HBzt/Bzt^-) = 4,7$
- Masses molaires : $M(C) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(O) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(Na) = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice 5 : Dosage de l'acide citrique ♥

Objectif : Étudier une dosage pH-métrique

Pour augmenter le goût acide de la limonade, les industriels rajoutent souvent de l'acide citrique $C_6H_8O_7$, un triacide noté H_3A dans l'exercice. Nous souhaitons titrer l'acide citrique contenu dans 50 mL de limonade avec suivi pH-métrique.

Expérimentalement, nous enlevons pour cela les bulles de la limonade puis nous lui ajoutons petit à petit une solution de soude NaOH à la concentration $c = 0,10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Une simulation numérique du titrage a été préalablement réalisée. On trouvera sur la figure 1 la courbe du pH en fonction du volume de soude versé et le diagramme de répartition du triacide.

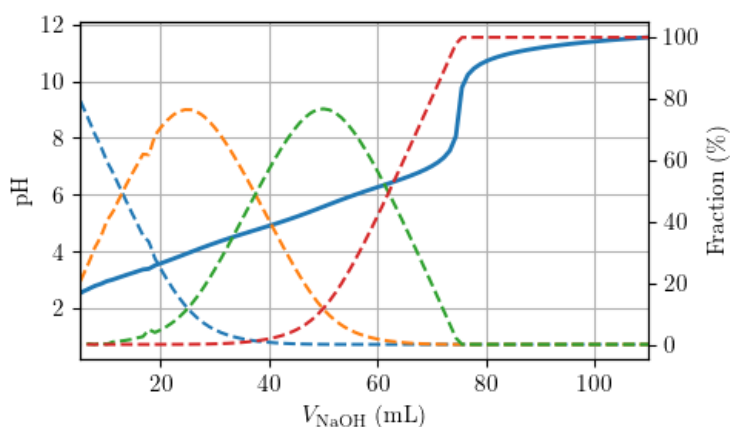


FIGURE 1 – Courbes de distribution et de pH

Cette simulation a été faite en considérant une solution d'acide citrique à $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et non la limonade réelle.

1. Identifier les couples acido-basiques présents sur le diagramme de distribution. Déterminer les pK_A associés.
2. Pour le dosage de la figure 1, quel indicateur coloré aurait-on pu utiliser ? Une sélection d'indicateurs colorés est proposée à la fin de l'énoncé.

Les pK_A des différents couples sont assez rapprochés et on n'observe qu'un saut de pH sur la courbe simulée de dosage qui correspond au dosage de toutes les acidités en même temps : après l'équivalence, il ne reste plus d'espèces acides en solution.

3. Déterminer les équations des réactions ayant eu lieu au cours du dosage. Par combinaison linéaire, écrire l'équation d'une réaction pour modéliser l'ensemble du titrage.
4. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction.
5. Rappeler les caractéristiques nécessaires d'une réaction de titrage.
6. Quel est le volume équivalent pour le dosage simulé ?

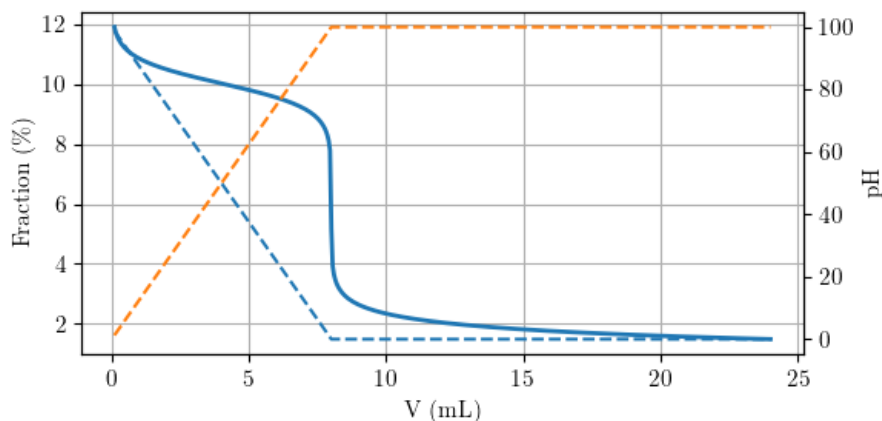
On réalise cette fois le dosage expérimental de la limonade réelle.

7. Faire un schéma du dispositif expérimental nécessaire pour réaliser le titrage.
8. On trouve un volume équivalent $V_E = 12 \text{ mL}$. Quelle est la concentration d'acide citrique dans la limonade ?

Indicateur	pK _A	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Orange de Méthyle	3,7	rouge	3,2 – 4,4	jaune
Vert de bromocrésol	4,7	jaune	3,8 – 5,4	bleu
Rouge de méthyle	5,1	jaune	4,8 – 6,0	rouge
Bleu de bromothymol	7,0	jaune	6,0 – 7,6	bleu
Rouge de phénol	7,9	jaune	6,8 – 8,4	rouge
Phénolphthaléine	9,4	incolore	8,2 – 10,0	violet

Exercice 6 : Dosage pHmétrique d'une amine

On cherche à déterminer la formule d'une amine $C_nH_{2n+1}NH_2$. Pour cela, on dissout $m = 0,146$ g dans 100 mL d'eau distillée, et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique (H_3O^+, Cl^-) de concentration molaire $c_A = 2,5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. On donne ci-dessous la courbe de titrage $pH = f(V)$, à laquelle on a superposé les deux courbes représentant les pourcentages respectifs des espèces $C_nH_{2n+1}NH_2$ et $C_nH_{2n+1}NH_3^+$ en solution en fonction de V , le volume de solution titrante versé.



1. Attribuer les courbes de pourcentage aux deux espèces $C_nH_{2n+1}NH_2$ et $C_nH_{2n+1}NH_3^+$.
2. Déterminer le pK_a du couple.
3. Écrire l'équation de la réaction du titrage. Calculer sa constante d'équilibre.
4. Rappeler les caractéristiques nécessaires d'une réaction de titrage.
5. Proposer un indicateur coloré adapté à la détection de l'équivalence.
6. Déterminer la formule de l'amine.

Données :

- Masse molaire : $M(H) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(C) = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M(O) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Zone de virage des indicateurs colorés :

Hélianthine	3,2 – 4,4
BBT	6,0 – 7,6
Phénolphthaléine	8,2 – 10