

TD RC2 : Réactions acido-basiques

Questions de cours à savoir refaire

Acides et bases

Distinguer un acide/une base forte d'un acide/une base faible. Écrire l'équation d'une acide/d'une base faible sur l'eau et la constante d'acidité/de basicité associée. Utiliser les grandeurs pH, pK_a , pK_e . Tracer le diagramme de prédominance des espèces d'un couple acide-base. Déterminer le pH d'une solution en fonction des concentrations et du pK_a . Déterminer le pK_a d'un couple par lecture de courbes de distribution.

1 pH d'une solution d'acide forte ou de base forte

- Déterminer le pH obtenu après dilution dans 1,0 L d'un volume de 10 mL d'acide chlorhydrique HCl concentré initialement à $c_0 = 10 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Déterminer le pH d'une solution de soude NaOH de concentration apportée $c = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2 pH d'une solution d'acide faible ou de base faible

À l'aide de la méthode de la RP, déterminer le pH des solutions aqueuses suivantes :

- On apporte en solution un acide faible, l'acide éthanoïque CH_3COOH ($pK_{a1} = 4,8$), de concentration initiale $c_0 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- On apporte en solution une base faible, l'ammoniac NH_3 ($pK_{a2} = 9,2$), de concentration initiale $c_0 = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Réactions acido-basiques

Comparer des diagrammes de prédominance de plusieurs couples acide-base et prévoir la réaction prépondérante lors d'une réaction acido-basique.

3 Mélange d'acide éthanoïque et d'ammoniac

On donne $pK_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $pK_{a2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$.

Prévoir, dans les deux cas suivants, dans quel sens se fait l'échange de proton.

- On mélange initialement les 4 espèces CH_3COOH , CH_3COO^- , NH_4^+ et NH_3 à la même concentration c_0 .
- $[\text{NH}_4^+]_i = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_i = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{NH}_3]_i = [\text{CH}_3\text{COOH}]_i = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

Exercices

4 Régulation du pH de l'eau d'une piscine (*)

L'acide chlorhydrique HCl et l'hypochlorite de sodium NaClO sont utilisés dans les piscines. L'acide chlorhydrique régule l'acidité tandis que l'hypochlorite désinfecte à merveille (en solution, on le connaît mieux sous le nom d'eau de Javel). Ainsi, l'eau de la piscine est désinfectée mais, en plus, l'hygiène et la propreté des conduites et des filtres sont maintenues sur l'ensemble de son parcours. La régulation du pH est essentielle dans le traitement de l'eau des piscines. En permanence analysé grâce à une sonde puis corrigé par une pompe (par injection de produit correcteur), le pH est maintenu automatiquement à son niveau idéal entre 7,2 et 7,6.

En solution, les ions hypochlorite correspondent à la base d'un couple acide-base avec l'acide hypochloreux HClO. On donne le pK_a du couple HClO/ClO^- : $pK_a = 7,5$.

Lors d'un contrôle de pH, la sonde mesure la valeur $\text{pH} = 8,5$. Le pH de cette eau, plus élevé que celui de l'humour aqueuse de l'œil humain, est responsable de l'irritation des yeux.

- Indiquer quelle est l'espèce prédominante du couple HClO/ClO^- à ce pH.
- Calculer le rapport des concentrations en ions hypochlorite et en acide hypochloreux lors de ce contrôle.

5 Dissolution de l'acide perchlorique (*)

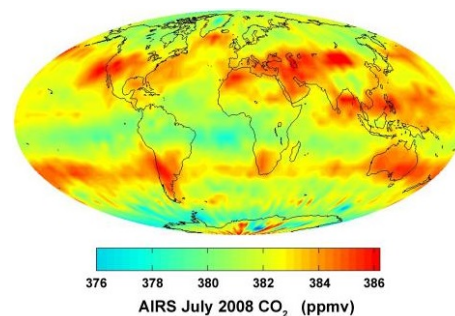
On dissout de l'acide perchlorique HClO_4 dans l'eau. Il s'agit d'un acide fort.

1. Écrire la réaction de l'acide perchlorique avec l'eau. Cette réaction est-elle totale ou équilibrée ?
2. On dissout $m = 0,10$ g de cet acide dans $V = 1$ L d'eau. Quelle est la composition du système à l'état final ?
3. En déduire la valeur du pH de la solution.
4. Quelle est alors la concentration des ions hydroxydes $[\text{OH}^-]$?

On donne $M(\text{Cl}) = 35$ g/mol et $M(\text{O}) = 16$ g/mol

6 Les couples du CO_2 (*)

Le CO_2 est un gaz à effet de serre important, transparent en lumière visible mais absorbant dans le domaine infrarouge, de sorte qu'il tend à bloquer la réémission vers l'espace de l'énergie thermique reçue au sol sous l'effet du rayonnement solaire. Il serait responsable de 26% de l'effet de serre à l'œuvre dans notre atmosphère (la vapeur d'eau en assurant 60%), où l'augmentation de sa concentration serait en partie responsable du réchauffement climatique constaté à l'échelle de notre planète depuis les dernières décennies du XX^e siècle. Par ailleurs, l'acidification des océans résultant de la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique pourrait dans l'avenir compromettre la survie de nombreux organismes marins.



La solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau est d'environ 2 g/L à 20°C. Par ailleurs, l'atmosphère contient une fraction molaire de l'ordre de 0,05% de CO_2 .

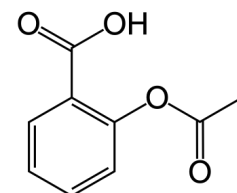
1. Calculer la concentration molaire du CO_2 dans l'eau ainsi que sa pression partielle dans l'air.
2. En déduire la constante d'équilibre de la réaction de dissolution $\text{CO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{aq})$.

Le CO_2 se dissout dans l'eau et y forme de l'acide carbonique H_2CO_3 via une réaction d'équation bilan : $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) = \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$. L'acide carbonique n'est que modérément stable et il se décompose facilement en H_2O et CO_2 . En revanche, lorsque le dioxyde de carbone se dissout dans une solution aqueuse basique, la base déprotone l'acide carbonique pour former un ion hydrogénocarbonate HCO_3^- (aussi appelé ion bicarbonate), puis un ion carbonate CO_3^{2-} . De cette façon, la solubilité du CO_2 est considérablement augmentée. On donne $\text{p}K_{\text{a}1} = 6,4$ et $\text{p}K_{\text{a}2} = 10,3$.

3. Écrire les équations liant les espèces des couples (1) $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ et (2) $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$.
4. Exprimer les constantes d'acidités associées aux deux couples en fonction des concentrations.
5. Préciser sur un axe gradué en pH les domaines de prédominance des différentes espèces.
6. Écrire la réaction entre H_2CO_3 et CO_3^{2-} . Quelle est la valeur de la constante d'équilibre ?
7. Tracer l'allure du diagramme de distribution en fonction du pH.
8. Le pH de l'océan vaut 8,5. Déterminer les concentrations des différentes espèces issues du CO_2 .

7 Mise en solution d'un comprimé d'aspirine (**)

Un comprimé d'aspirine contient de l'acide acétylsalicylique, que l'on notera AH (base conjuguée A^-). L'acide acétylsalicylique (AAS) est la substance active de nombreux médicaments aux propriétés antalgiques (anti-douleur), antipyrétiques (états fiévreux) et anti-inflammatoires. C'est un acide faible, dont la base conjuguée est l'anion acétylsalicylate.



On dissout une masse précise m de AH dans $V = 500$ mL d'eau : on obtient une concentration apportée $c_0 = 5,55 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹. On mesure le pH de la solution valant $\text{pH} = 2,9$.

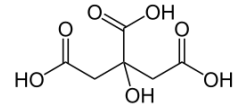
1. Calculer la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en ions hydronium.
2. En écrivant l'équation de la réaction de mise en solution puis en établissant le tableau d'avancement, déterminer l'avancement final x_f .
3. En déduire l'expression de la constante d'acidité K_a du couple AH/A^- .
4. Comparer à l'avancement maximal x_m . La réaction est-elle totale ?

On mesure également la conductivité de la solution valant $\sigma = 44 \text{ mS.m}^{-1}$. On donne les conductivités molaires ioniques des ions : $\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$ et $\lambda^\circ(\text{A}^-) = 3,6 \text{ mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$.

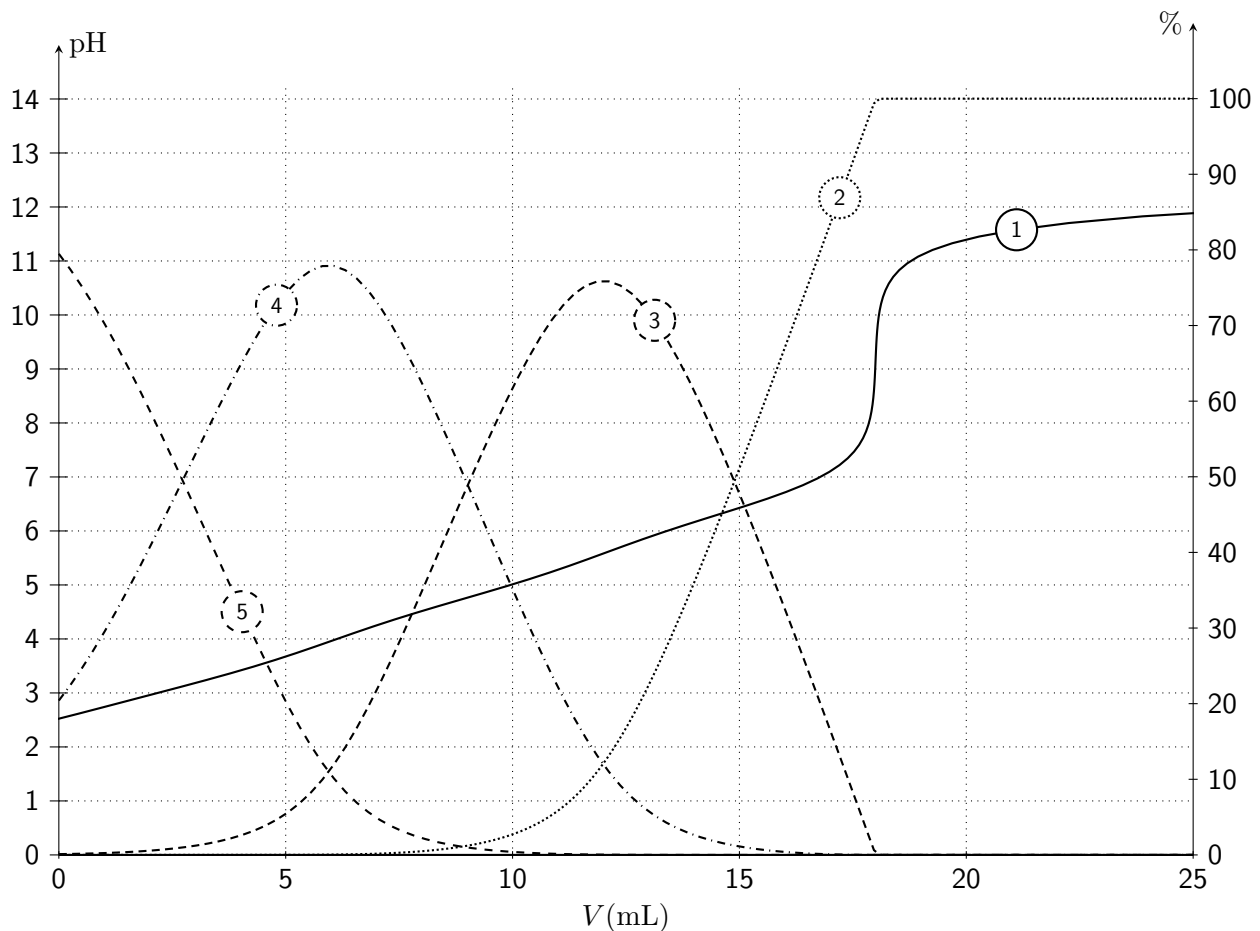
- À l'aide de la loi de KOHLRAUSCH $\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ c_i$, déterminer l'expression de x_f en fonction de σ et des λ_i° . Effectuer l'AN.
- En déduire les concentrations molaires des espèces à l'équilibre et la constante d'acidité K_a du couple AH/A^- . Laquelle des deux méthodes est la plus précise ?

8 Dosage de l'acide citrique (***)

L'acide citrique est un triacide, noté H_3A , présent en abondance dans le citron, d'où son nom. Il s'agit d'un acide faible qui joue un rôle important en biochimie comme métabolite du cycle de KREBS, une voie métabolique majeure chez tous les organismes aérobies (nécessitant de l'oxygène). Les citrates émis par les racines de certaines plantes jouent aussi un rôle important en écologie et agroécologie, car rendant le phosphore plus facilement assimilable par les plantes. Il est largement utilisé comme exhausteur de goût ou comme régulateur alimentaire de pH.



On dose un volume $V_0 = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide citrique de concentration c_0 par une solution de soude de concentration $c_B = 0,050 \text{ mol.L}^{-1}$. Afin d'interpréter le graphe expérimental obtenu on réalise une simulation de ce dosage avec le logiciel *Simultit*. Le maximum de la courbe dérivée, $\frac{d\text{pH}}{dV}$, non représentée sur le graphe ci-dessous, a pour abscisse $V_e = 18,0 \text{ mL}$. La courbe ① représente le pH. Les courbes ② à ⑤ représentent les pourcentages des différentes espèces.



- Identifier chacune des courbes représentées.
- En considérant les points de croisement des courbes, déterminer les $\text{p}K_{a_i}$ de l'acide citrique.
- On admet que deux acides sont dosés séparément si l'un a réagi à plus de 99 % et l'autre à moins de 1 %. Les trois acidités de l'acide citrique sont-elles dosées séparément ?
- Écrire les équations de réaction de dosage correspondantes et calculer leur constante de réaction respective. Commenter.
- Déterminer la concentration c_0 utilisée pour la simulation.