

TD – Réactions acide-base

Remarque : exercice avec \star : exercice particulièrement important, à maîtriser en priorité (de même que les exemples de questions de cours des “ce qu’il faut savoir faire”) [●○○] : difficulté des exercices

I Introduction d'une base dans l'eau _____ [●○○]

On considère une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude, NaOH) à $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.

Ceci signifie qu'elle a été préparée à partir de $\text{NaOH}_{(s)}$ dissout dans l'eau, de sorte à obtenir une concentration c_0 en HO^- .

1 - Calculer le pH de la solution.

II Dosage de l'acidité du lait _____ [●●○]

(Rappel : vous avez eu une fiche sur le principe d'un titrage distribuée lors d'un TP : <http://mmelzani.fr/downloads.php?id=831>.)

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

On évalue en degré Dornic ($^{\circ}\text{D}$) 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 $^{\circ}\text{D}$. Celle-ci, sous l'action des bactéries lactiques, peut progressivement augmenter. Lorsque l'acidité dépasse 37 $^{\circ}\text{D}$, 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 $c_B = 0,111 \text{ mol/L}$.

Pour le lait étudié, on obtient un volume équivalent $V_B = 1,7 \text{ mL}$. On donne $\text{pK}_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3/\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-)$ 3,9, et la masse molaire de l'acide lactique $M = 90 \text{ g/mol}$.

1 - Des ions lactates sont-ils présents dans le lait quel que soit son état de fraîcheur ?

2 - Écrire l'équation support du titrage.

3 - Le lait dosé est-il frais ?

III Titrage d'un mélange d'acides _____ [●●○]

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

- ▷ de l'acide éthanoïque (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, $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{HO}^-_{(\text{aq})}$), de concentration connue notée c_B (B pour burette).

Données :

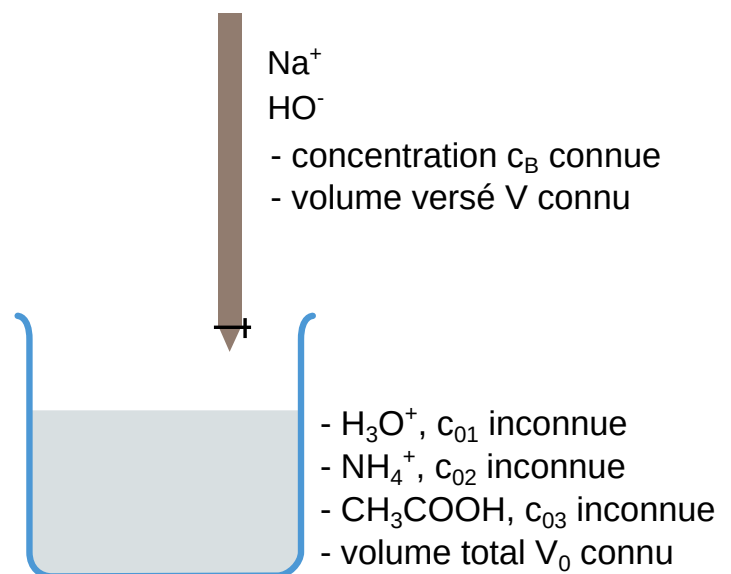
- ▷ Couple acide base impliquant l'acide acétique : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{pK}_{a1} = 4.8$.
- ▷ Couple acide base impliquant l'ion ammonium : $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, $\text{pK}_{a2} = 9.2$.
- ▷ L'acide chlorhydrique est un acide fort, qui se dissocie complètement et apporte des ions H_3O^+ et Cl^- .
- ▷ Conductivités molaires ioniques λ_i^0 ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) : H_3O^+ ou H^+ : 35,0 ; HO^- : 19,91 ; Na^+ : 5,01 ; Cl^- : 7,64 ; NH_4^+ : 7,34 ; 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 aussi présence **minoritaire** des bases CH_3COO^- et NH_3 , et présence des ions spectateurs Cl^- qui proviennent de la préparation de l'acide chlorhydrique HCl et du chlorure d'ammonium NH_4Cl)

1 - a - 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 pKa 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.

b - Calculer la constante de réaction de la dernière réaction.

Ces réactions peuvent-elles être supposées quasi-totales ?

2 - a - Établir une relation entre le volume équivalent $V_{\text{éq1}}$ pour la première réaction de titrage, c_B , c_{01} , et le volume initial V_0 de solution.

(Rappel : vous avez eu une fiche sur le principe d'un titrage distribuée lors d'un TP :

<http://mmelzani.fr/downloads.php?id=831>.)

b - Faire ensuite de même pour la réaction 2,

c - puis pour la réaction 3.

3 - Prédiction de l'évolution de la conductivité de la solution.

(Rappel : vous avez eu une fiche sur la conductivité distribuée lors d'un TP :

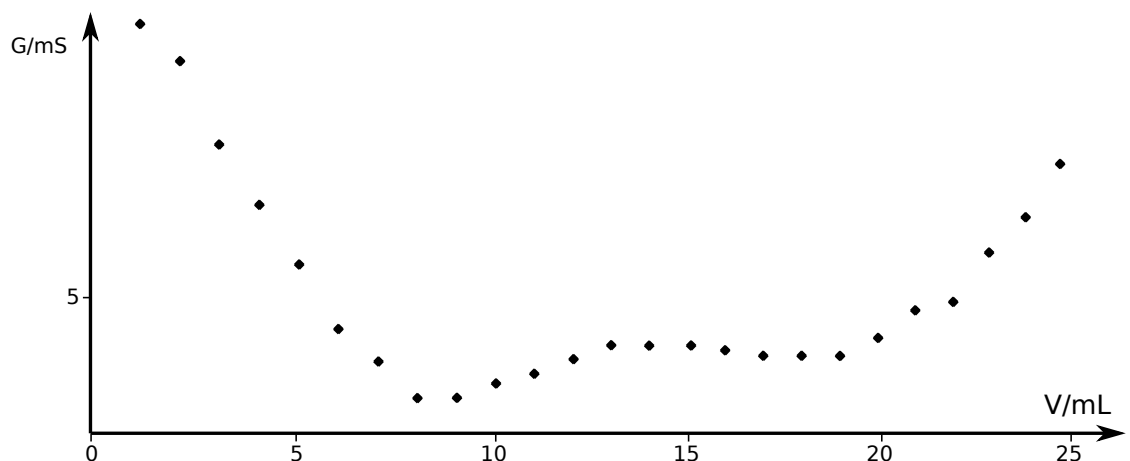
<http://mmelzani.fr/downloads.php?id=817>.)

Méthode : 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
$V < V_{\text{éq1}}$							
$V_{\text{éq1}} < V < V_{\text{éq2}}$							
$V_{\text{éq2}} < V < V_{\text{éq3}}$							
$V_{\text{éq3}} < V$							

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

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



Expliquez ensuite (sans forcément le faire) comment en déduire les concentrations inconnues des trois acides.

IV 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 $V = 500 \text{ mL}$ d'eau afin d'obtenir une concentration totale $C = 5,55 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

On envisage deux moyens d'étude de la solution : par mesure du pH, puis par mesure de la conductivité.

1 - On mesure le pH de la solution : $\text{pH} = 2,9$.

a - Calculer la concentration en ions oxonium H_3O^+ .

b - En écrivant l'équation de la réaction, déterminer l'avancement final x_f .

c - Déterminer l'avancement maximal x_{max} . La réaction est-elle totale ?

2 - On mesure maintenant la conductivité de la solution : $\sigma = 44 \text{ mS/m}$.

Rappel : vous avez eu une fiche sur la conductivité distribuée lors d'un TP (<http://mmelzani.fr/downloads.php?id=817>).

a - 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 .

b - En déduire les concentrations molaires des espèces à l'équilibre et la constante d'acidité du couple AH/A^- .

3 - À priori, laquelle des deux méthodes est la plus précise ?

On donne les conductivités molaires ioniques à 298 K

$$\Lambda_1 = \Lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \Lambda_2 = \Lambda^\circ(\text{A}^-) = 3,6 \text{ mS m}^2 \text{ mol}^{-1}.$$

V Mesure du K_A d'un indicateur coloré _____ [●●○]

Rappel : vous avez eu une fiche sur l'absorbance d'une solution distribuée lors d'un TP (<http://mmelzani.fr/downloads.php?id=830>).

Le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur coloré acido-basique. Il s'agit d'un couple acide-base, dont on notera HIn la forme acide et In^- la forme basique. Chacune donne une couleur différente à la solution, ce qui permet de détecter (via un changement de couleur) le passage du pH où la forme acide prédomine au pH où celle basique prédomine.

1 - À partir du spectre d'absorption de la forme acide, on détermine la longueur d'onde correspondant à son maximum d'absorption : $\lambda_1 = 430 \text{ nm}$.

On détermine de même la longueur d'onde $\lambda_2 = 620 \text{ nm}$ correspondant au maximum d'absorption de la forme basique In^- .

Quelle est la couleur d'une solution contenant uniquement HIn ? Et d'une solution contenant uniquement In^- ?

(on s'aidera du cercle chromatique ci-contre – les couleurs complémentaires sont diamétralement opposées)



2 - Quelle est la couleur d'une solution de BBT dans sa zone de virage?

3 - Vous souvenez-vous de la loi de Beer-Lambert? Et des conditions de validité de cette loi? Si non, regardez la fiche de rappels.

On cherche ici à déterminer le pK_a du couple. On mesure l'absorbance pour la longueur d'onde λ_1 de trois solutions contenant du BBT à une même concentration totale c :

- ▷ en milieu fortement acide on mesure $A_1 = 0,196$;
- ▷ en milieu fortement basique on mesure $A_2 = 0,076$;
- ▷ pour une solution S à $\text{pH} = 7,1$ on mesure $A_S = 0,140$.

4 - Donner la relation entre la mesure A_1 , la concentration c , la longueur de la cuve, et le coefficient d'absorption molaire $\varepsilon_{\text{HIn}}(\lambda_1)$ (qu'on pourra noter ε_a).

Écrire une relation similaire pour la seconde mesure (A_2 , mais pas en fonction des mêmes grandeurs), puis pour A_S .

En déduire que le rapport des concentrations en forme acide et basique dans la solution S peut s'écrire

$$\frac{[\text{In}^-]_S}{[\text{HIn}]_S} = \frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2}.$$

5 - En déduire la valeur du pK_a du couple HIn/In^- .

VI Équilibres de l'acide tartrique _____ [●●○]

L'acide tartrique est un diacide fréquemment rencontré dans des denrées alimentaires d'origine végétale. 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 mesuré à 4,0. On approxime la masse volumique de la solution à celle de l'eau.

On donne :

▷ $pK_{a_1}(H_2T/HT^-) = 3,0$ et $pK_{a_2}(HT^-/T^{2-}) = 4,4$;

▷ Masse molaire de l'acide tartrique $M = 150 \text{ g mol}^{-1}$.

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 $C \simeq [HT^-] + [T^{2-}]$ dans la solution étudiée.

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