

## Correction – TD – Réactions acide-base

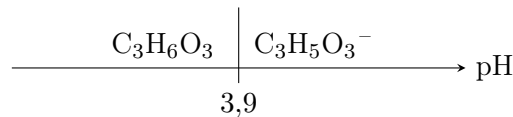
### I Introduction d'une base dans l'eau [• ○ ○]

1 - 
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]}{[\text{HO}^-]} = -\log \frac{K_e}{c_0} = \text{p}K_e + \log c_0,$$

d'où  $\boxed{\text{pH} = 14 - 2 = 12.}$

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

1 - On peut faire un diagramme de prédominance pour le couple acide lactique ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ) / ion lactate ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$ ) :

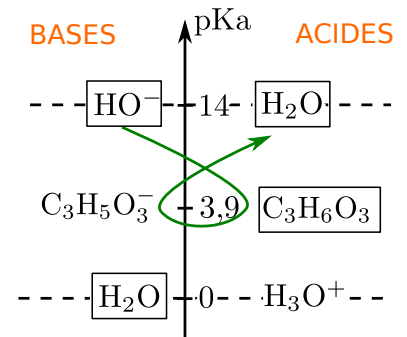
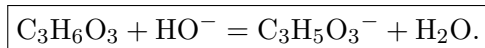


Or on dit dans l'énoncé que le pH du lait est toujours supérieur à 5, donc on est toujours dans le domaine de prédominance de  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$ .

Donc oui, il y aura toujours présence d'ions lactates (de façon prédominante), quel que soit le degré de fraîcheur.

2 - La base forte OH réagit avec l'acide  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  à titrer.

Les couples en jeu sont donc  $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$  et  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3/\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$ .  
On peut éventuellement faire une échelle de pKa pour se convaincre, où on entoure les espèce présentes.  
La réaction est :



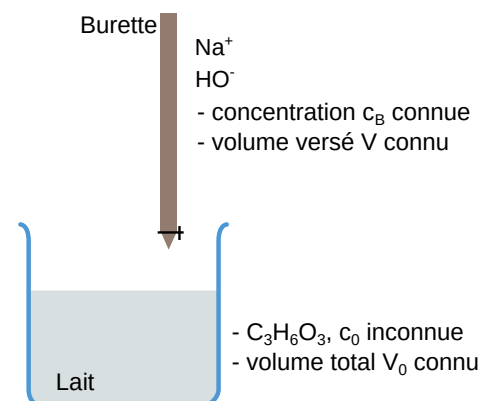
3 - ★ Le titrage permet d'obtenir la concentration de  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  initialement présente.

Pour cela, on écrit qu'à l'équivalence le réactif à titrer (ici  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ) et le réactif titrant (ici  $\text{HO}^-$ ) ont été introduit en proportions stœchiométriques (c'est-à-dire que tout  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  a été consommé) :

$$\frac{n_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3, \text{initial}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-, \text{versé}}}{1} \quad \text{soit} \quad \frac{c_0 V_0}{1} = \frac{c_B V_B}{1},$$

car on a noté  $c_0$  la concentration inconnue initiale en acide et  $V_0 = 10 \text{ mL}$  le volume initial de l'échantillon.

On en déduit  $\boxed{c_0 = \frac{c_B V_B}{V_0} = 1,89 \times 10^{-2} \text{ mol/L}.}$



★ Il faut ensuite en déduire le degré Dornic du lait.

La masse d'acide lactique dans l'échantillon de volume  $V_0$  est  $m = n \times M = c_0 V_0 \times M = c_B V_B \times M$ .

Pour obtenir la masse dans un litre, il faut multiplier par 100 (car l'échantillon fait  $V_0 = 10 \text{ mL}$ ).

Soit ici :  $m_{\text{dans } 1\text{L}} = 100 c_B V_B \times M = 100 \times 0,111 \times 2,1 \cdot 10^{-3} \times 90 = 1,7\text{g}$ .

Or 1 g dans un litre correspond à 10°D, donc ici le lait est à 17°D, et **il est frais**.

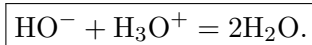
**Remarque :** Le choix de  $c_B = 0,111\text{ mol/L}$  n'est pas un hasard, car  $0,111 = 1/9$ , et donc  $M c_B = 90/9 = 10\text{g/L}$  tout rond, ce qui fait que le degré Dornic est égal à la valeur numérique de  $10V_B$ .

### III Titration d'un mélange d'acides [••○]

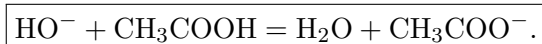
1 - a - On place les couples en présence sur une échelle de pKa, puis on entoure les espèces initialement présentes.

- $\text{HO}^-$ , présent dans la burette, va d'abord réagir avec une espèce présente selon la réaction de plus grand gamma possible.

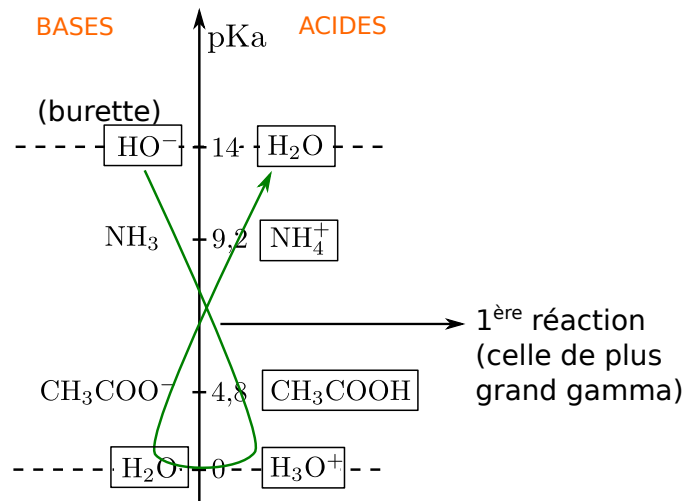
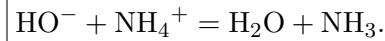
Il s'agit donc de la réaction avec  $\text{H}_3\text{O}^+$  :



- Une fois  $\text{H}_3\text{O}^+$  épuisé,  $\text{HO}^-$  va réagir avec une autre espèce, selon la réaction de plus grand gamma possible. On voit qu'il s'agit de la réaction avec  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . L'équation est



- Une fois  $\text{CH}_3\text{COOH}$  épuisé,  $\text{HO}^-$  vient réagir avec une autre espèce, toujours selon un gamma maximal : il s'agit cette fois de  $\text{NH}_4^+$ . L'équation est :



b - À l'équilibre :  $K^\circ = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{HO}^-][\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}{[\text{H}^+][\text{HO}^-][\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{A3}}{K_e}$ .

Donc  $K^\circ = \frac{10^{-\text{p}K_{A3}}}{10^{-\text{p}K_e}} = 10^{\text{p}K_e - \text{p}K_{A3}} = 10^{14 - 9,2}$ .

Donc  $\boxed{K^\circ = 10^{5,8} = 6,3 \times 10^5}$ .

Cette réaction peut donc être considérée quasi-totale. Il en est de même des deux autres, qui ont un gamma encore plus grand sur l'échelle des pKa.

2 - a - Rappelons que l'équivalence est atteinte lorsque l'espèce chimique que l'on titre (ici  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour la première réaction) et l'espèce chimique servant au titrage (ici  $\text{HO}^-$ ) ont été introduites en proportions stœchiométriques. Donc lorsque :

$$\frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{ini}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-, \text{versé}}}{1}, \quad \text{soit} \quad \boxed{c_{01} V_0 = c_B V_{\text{éq}1}}$$

b - Même principe pour l'équivalence de la seconde réaction, mais attention, on a équivalence lorsque :

$$\frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}, \text{ini}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-, \text{versé depuis le début de la réaction}}}{1}$$

En effet,  $\text{HO}^-$  ne réagit avec  $\text{CH}_3\text{COOH}$  que depuis l'équivalence 1 (lorsqu'on a consommé entièrement  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

Ceci correspond donc à un volume versé depuis la burette qui vaut  $V - V_{\text{éq}1}$ , et donc :

$$\boxed{c_{02} V_0 = \frac{c_B (V_{\text{éq}2} - V_{\text{éq}1})}{n_{\text{HO}^-, \text{versé depuis qu'il réagit avec CH}_3\text{COOH}}}$$

c - Même principe pour l'équivalence de la troisième réaction :

$$\frac{n_{\text{NH}_4^+, \text{ini}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-, \text{versé depuis le début de la réaction}}}{1}.$$

En effet,  $\text{HO}^-$  ne réagit avec  $\text{NH}_4^+$  que depuis l'équivalence 2 (lorsqu'on a consommé entièrement  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).

Ceci correspond donc à un volume versé depuis la burette qui vaut  $V - V_{\text{éq}2}$ , et donc :

$$c_{03}V_0 = c_B(V_{\text{éq}3} - V_{\text{éq}2}).$$

3 - Tableau où on fait figurer toutes les espèces chargées, ainsi que la conductivité  $\sigma$ , et où on indique le sens de variation des concentrations, et on en déduit celui de  $\sigma$ .

	$[\text{HO}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	$[\text{NH}_4^+]$	$[\text{CH}_3\text{COO}^-]$	$[\text{Cl}^-]$	$[\text{Na}^+]$	$\sigma$
$V < V_{\text{éq}1}$	0	$\searrow$	cst	0	cst	$\nearrow$	$\searrow \searrow$
$V_{\text{éq}1} < V < V_{\text{éq}2}$	0	0	cst	$\nearrow$	cst	$\nearrow$	$\nearrow$
$V_{\text{éq}2} < V < V_{\text{éq}3}$	0	0	$\searrow$	cst	cst	$\nearrow$	$\searrow$ (un peu)
$V_{\text{éq}3} < V$	$\nearrow$	0	0	cst	cst	$\nearrow$	$\nearrow \nearrow$

Pour en déduire la variation de conductivité, on s'appuie sur la formule

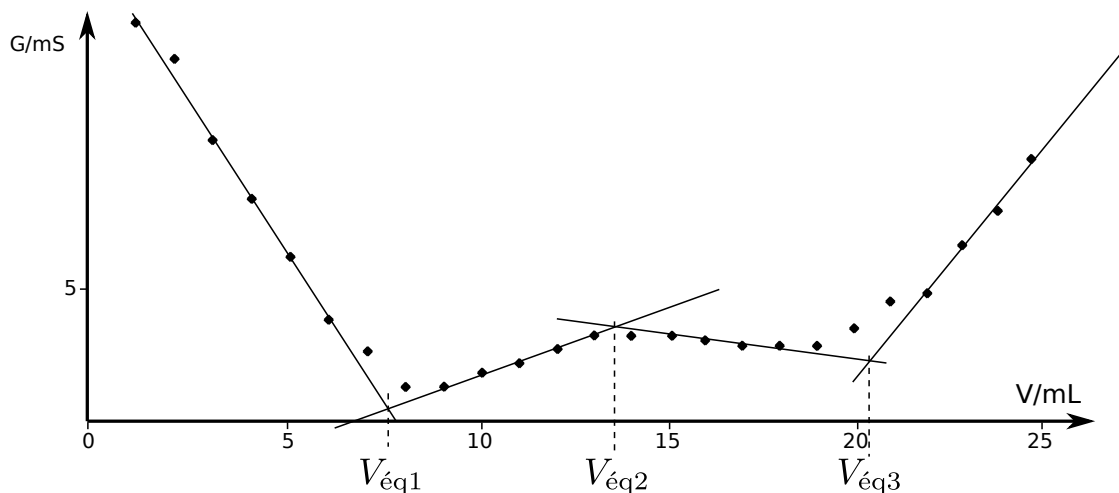
$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ [\text{A}_i]. \quad (1)$$

Ainsi si une concentration en espèce chargée augmente, alors  $\sigma$  augmente, et vice-versa.

Pour la ligne 1 il faut remarquer que celle de  $\text{H}_3\text{O}^+$  est plus élevée que les autres, ainsi c'est la variation de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  qui l'emporte.

4 - Nos prédictions de variation de  $\sigma$  sont bien en accord avec l'enregistrement (rappelons que la conductivité  $\sigma$  est proportionnelle à la conductance  $G$ , cf fiche rappels).

On peut déterminer graphiquement les volumes équivalents comme les volumes au moment de changement de pente.



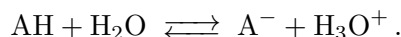
Ensuite, pour obtenir les concentrations  $c_{01}$ ,  $c_{02}$  et  $c_{03}$  il suffit de les isoler dans les trois relations de la question 2.

## IV Mise en solution d'un comprimé d'aspirine [●○○]

1 - a - On a :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

b - La réaction est celle entre l'acide AH et l'eau dans lequel on le place :



Un tableau d'avancement donne :

	AH	+	H <sub>2</sub> O	=	A <sup>-</sup>	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
E.I.	C		excès		0		≈ 0
E.F.	C - x <sub>f</sub>		excès		x <sub>f</sub>		x <sub>f</sub>

(La concentration initiale en H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est de l'ordre de 1 × 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> pour de l'eau pure, donc négligeable.)

On a donc

$$x_f = [\text{H}_3\text{O}^+] \underbrace{=}_{\text{question a}} 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

c - Si la transformation était totale, on aurait

$$x_{\text{max}} = C = 5,55 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}. \quad (2)$$

**La réaction est donc non-totale.** L'acide est donc un acide faible.

2 - a - Les seules espèces chargées sont H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et A<sup>-</sup>. On a donc (loi de Kohlrausch) pour la conductivité :

$$\sigma = \Lambda_1 [\text{H}_3\text{O}^+] + \Lambda_2 [\text{A}^-].$$

Or avec le tableau d'avancement on a dans l'état final [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = [A<sup>-</sup>] = x<sub>f</sub>, donc

$$\sigma = \Lambda_1 x_f + \Lambda_2 x_f = (\Lambda_1 + \Lambda_2) x_f.$$

D'où on déduit

$$x_f = \frac{\sigma}{\Lambda_1 + \Lambda_2} = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

(Attention aux unités : si on utilise les valeurs tabulées de Λ°, alors la concentration est obtenue en unité SI, donc en mol m<sup>-3</sup>, à multiplier par 10<sup>3</sup> pour obtenir des mol/L.)

b - On en déduit :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = x_f = 1,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{AH}] = C - x_f = 4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Comme le système est à l'équilibre, on en déduit

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 2,9 \times 10^{-4} \quad \text{d'où} \quad \text{pKa} = -\log K_A = 3,5.$$

3 - La méthode pH-métrique fait intervenir un logarithme, qui écrase toutes les différences, alors que la méthode conductimétrique est linéaire. C'est donc la méthode conductimétrique qui est la plus précise.

## V Mesure de la constante d'acidité d'un indicateur coloré [●●○]

1 - La couleur d'une solution est la couleur complémentaire de celle qu'elle absorbe le plus.

Pour  $\text{HIn}$ , la longueur d'onde du maximum d'absorption est associée au violet, donc une solution contenant uniquement  $\text{HIn}$  est **jaune**.

Pour  $\text{In}^-$ , la longueur d'onde du maximum d'absorption est rouge, donc une solution contenant uniquement la forme basique apparaît **bleue**.

2 - Dans la zone de virage, les deux formes acide et basique sont présentes en quantités macroscopiques et il y a donc absorption du violet et du rouge.

Les trois couleurs primaires pour la synthèse additive sont le rouge, le vert, le bleu. Ici rouge et bleu ( $\simeq$  violet) sont absorbés, la solution apparaît donc **verte**.

3 - L'absorbance d'une solution contenant  $N$  espèces colorées est donnée par

$$A = \sum_{n=1}^N \varepsilon_n(\lambda) \ell c_n,$$

où  $\ell$  est la longueur de la cuve de spectrophotométrie,  $\varepsilon_n(\lambda)$  le coefficient d'absorption molaire de l'espèce  $n$  à la longueur d'onde de travail  $\lambda$  et  $c_n$  la concentration molaire de l'espèce en question.

Cette loi est valable tant que les solutions sont suffisamment diluées.

4 - On note  $\varepsilon_a = \varepsilon_{\text{HIn}}(\lambda_1)$  et  $\varepsilon_b = \varepsilon_{\text{In}^-}(\lambda_1)$ .

Par définition,  $c = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$ .

★ Première mesure : on est en milieu très acide, donc la forme  $\text{HIn}$  est majoritaire et on a  $[\text{HIn}] \simeq c$ .

On a donc l'absorbance :

$$A_1 = \varepsilon_a \ell c.$$

★ Seconde mesure : on est en milieu très basique, donc la forme  $\text{In}^-$  est majoritaire et on a  $[\text{In}^-] \simeq c$ .

On a donc l'absorbance :

$$A_2 = \varepsilon_b \ell c.$$

★ Troisième mesure : les deux formes contribuent à l'absorbance de la solution, donc

$$A_S = \varepsilon_a \ell [\text{HIn}]_S + \varepsilon_b \ell [\text{In}^-]_S.$$

★ Il reste à combiner ces trois résultats.

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

Soit :

$$A_S = \frac{A_1 [\text{HIn}]_S + A_2 [\text{In}^-]_S}{[\text{HIn}]_S + [\text{In}^-]_S}, \quad \text{soit} \quad ([\text{HIn}]_S + [\text{In}^-]_S) A_S = A_1 [\text{HIn}]_S + A_2 [\text{In}^-]_S$$

Il reste à manipuler un peu ceci pour obtenir le rapport (on passe quelques étapes) :

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

5 - On utilise la relation de Henderson (qu'on redémontre si besoin) :

$$\text{pH}_S = \text{pKa} + \log \frac{[\text{In}^-]_S}{[\text{HIn}]_S} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{pKa} = \text{pH}_S - \log \frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2} = 7,2}.$$

## VI Équilibres de l'acide tartrique

[●●○]

1 - Soit  $\tau = \frac{m_{\text{acide tartrique}}}{m_{\text{solution}}} = 7,5\%$  la fraction massique.

$m_{\text{acide tartrique}}$  est la masse d'acide tartrique sous toutes ses formes.

La concentration recherchée s'écrit  $C = \frac{n_{\text{acide tartrique}}}{V_{\text{solution}}}$ .

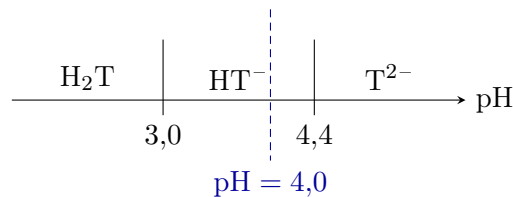
On utilise ensuite  $V_{\text{solution}} = V_{\text{solution}}/\rho$ , où  $\rho$  est assimilée à celle de l'eau ; et  $n_{\text{acide tartrique}} = m_{\text{acide tartrique}}/M$ .

On a donc :

$$C = \frac{m_{\text{acide tartrique}}/M}{m_{\text{solution}}/\rho} = \frac{\rho}{M} \tau, \quad \text{soit donc } \boxed{C = 0,50 \text{ mol L}^{-1}}$$

(attention aux unités!)

2 - Diagramme de prédominance :



Pour un pH de 4, on est dans la zone de prédominance de  $\text{HT}^-$ .

Comme ce pH est relativement loin de la frontière avec le domaine de  $\text{H}_2\text{T}$ , on en déduit que sa concentration est négligeable. En revanche, il est trop proche de la frontière avec  $\text{T}^{2-}$  pour faire la même hypothèse. Ainsi,

$$C = [\text{H}_2\text{T}] + [\text{HT}^-] + [\text{T}^{2-}] \simeq [\text{HT}^-] + [\text{T}^{2-}].$$

3 - On connaît la valeur de la somme  $C = [\text{HT}^-] + [\text{T}^{2-}]$ . Mais il y a deux concentrations inconnues.

On utilise donc la relation de Henderson, ou, cela revient au même, la loi d'action des masses pour le couple  $\text{HT}^-/\text{T}^{2-}$  :

$$\text{HT}^- = \text{T}^{2-} + \text{H}^+, \quad K_{A2} = \frac{[\text{T}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HT}^-]}.$$

On remplace l'inconnue  $[\text{HT}^-]$  par  $C - [\text{T}^{2-}]$  :

$$K_{A2} = \frac{[\text{T}^{2-}][\text{H}^+]}{C - [\text{T}^{2-}]} \quad \text{d'où} \quad K_{A2}(C - [\text{T}^{2-}]) = [\text{T}^{2-}][\text{H}^+] \quad \text{d'où} \quad [\text{T}^{2-}] = \frac{C}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{A2}}}$$

et ainsi

$$\boxed{[\text{T}^{2-}] = \frac{C}{1 + 10^{-\text{pH} + \text{p}K_{A2}}} = 0,14 \text{ mol L}^{-1}}$$

On en déduit directement

$$\boxed{[\text{HT}^-] = C - [\text{T}^{2-}] = 0,36 \text{ mol L}^{-1}}$$

Enfin, la concentration résiduelle en  $[\text{H}_2\text{T}]$  se détermine à partir de la loi d'action des masses appliquée à l'équilibre entre  $\text{H}_2\text{T}$  et  $\text{HT}^-$ ,

$$K_{A1} = \frac{[\text{HT}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{T}]} \quad \text{donc} \quad \boxed{[\text{H}_2\text{T}] = \frac{[\text{HT}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{A1}} = 3,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}}$$

**Remarque :** Ce n'est pas parce que  $[\text{H}_2\text{T}]$  est négligeable devant les deux autres qu'elle est nulle!

On peut d'ailleurs vérifier la cohérence des résultats avec l'analyse qualitative :  $\text{HT}^-$  est bien la forme la plus concentrée, et la concentration en  $\text{H}_2\text{T}$  est effectivement négligeable devant les autres.