

Transformations acido-basiques

QUESTIONS DE COURS

- ↪ Définir un acide, une base, un acide fort, un acide faible, une base forte, une base faible, un couple acide/base, un polyacide, une polybase, une demi-équation acide-base, un amphotère (ou ampholyte).
- ↪ Pour les différentes espèces chimiques suivantes, préciser le nom et la nature - acide ou basique, faible ou forte, et l'espèce chimique conjuguée dans le cas échéant : H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , CH_3COOH , NaOH , HCO^- , NH_3 .
- ↪ Définir le pH d'une solution aqueuse. Quelles sont les valeurs limites du pH d'une solution aqueuse? Qu'appelle-t-on solution basique? acide? neutre?
- ↪ Définir la constante d'acidité K_a d'un couple acide/base et le pK_a .
- ↪ Donner les deux couples de l'eau. Qu'est-ce que l'autoprotolyse de l'eau? Quelle est la valeur de sa constante d'équilibre à 25° ?
- ↪ Comment comparer l'acidité de deux couples acide/base de pK_a donnés?
- ↪ Quelle est la relation entre le pH et le pK_a du couple présent dans la solution? En déduire l'allure du diagramme de prédominance et de majorité d'un couple donné.
- ↪ Donner l'allure du diagramme de distribution pour un couple acide/base et expliquer comment on détermine le pK_a d'un couple à l'aide de cette courbe.
- ↪ Montrer que la constante d'équilibre d'une réaction acido-basique s'écrit en fonction des pK_a des couples mis en jeu. Donner un critère sur les pK_a pour que la réaction soit favorable dans le sens direct et que la réaction soit totale.

SAVOIR-FAIRE

Tous les SF du chapitre C3 sont indispensables pour ce chapitre → à reprendre absolument si ce n'est pas clair.

Données :

	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$	$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$	$\text{H}_2\text{T}/\text{HT}^-$	$\text{HT}^-/\text{T}^{2-}$
pK_a	9,2	4,8	6,3	10,3	13	3,0	4,4

Savoir-faire 1 - Calculer la constante d'équilibre d'une réaction acido-basique

Calculer la constante d'équilibre de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'ammoniac.

Savoir-faire 2 - Déterminer la composition à l'équilibre (et le pH)

On introduit $n_1 = 1$ mol d'acide éthanoïque dans un volume $V = 100$ mL d'eau. Calculer la concentration de toutes les espèces à l'équilibre et la valeur du pH.

Savoir-faire 2bis - Faire une hypothèse pour simplifier le calcul

Dans le SF 2, quelle hypothèse aurait-on pu faire pour simplifier la résolution? Vérifier qu'on obtient le même résultat.

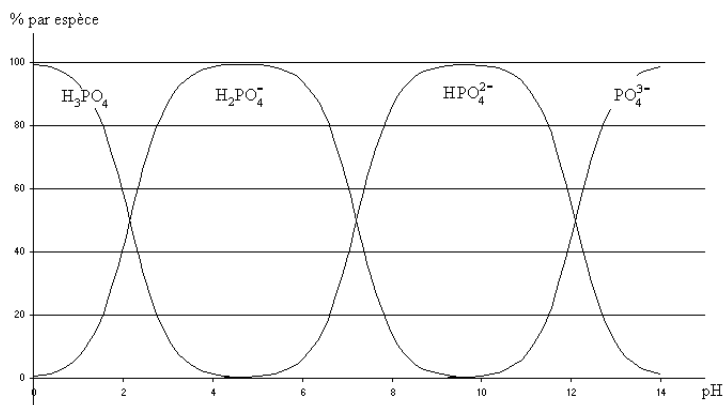
Savoir-faire 3 - Construire et/ou exploiter un diagramme de prédominance

L'eau en contact avec l'atmosphère est souvent légèrement acide en raison du dioxyde de carbone CO_2 dissout. La molécule de CO_2 est solvatée sous la forme d'acide carbonique H_2CO_3 , un diacide faible dont les pK_A sont donnés. Par ailleurs, le contact avec les roches calcaires peut apporter des ions basiques CO_3^{2-} (ions carbonates).

- 1/ Faire un diagramme de prédominance pour l'acide carbonique.
- 2/ Quelles sont les espèces prédominantes dans une eau gazeuse de $\text{pH} = 6,4$?
- 3/ Même question pour une eau de mer de $\text{pH} = 7,8$ (prélevée dans la baie de Quiberon)?

Savoir-faire 4 - Exploiter un diagramme de distribution

Nous considérons l'acide phosphorique. Son diagramme de distribution est le suivant :



- 1/ Retrouver graphiquement les divers pK_a .
- 2/ On place l'acide dans une solution de pH fixé à 11. Donner la composition de la solution obtenue.

LES INCONTOURNABLES

Exercices classiques qui doivent être maîtrisés avant d'aller plus loin.

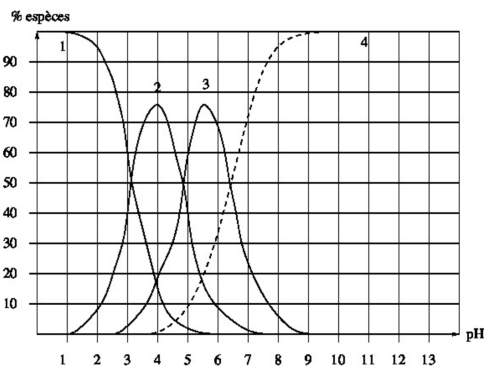
Exercice 1 : État final

- 1/ Calculer le pH d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c = 0,05$ mol/L.
- 2/ Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque de concentration $c_0 = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L.
- 3/ On introduit dans un bécher contenant 90 mL d'eau distillée, 10 mL d'ammoniac concentré à 5 mol/L. Calculer la valeur du pH après mélange.
- 4/ On introduit HCO_3^- dans l'eau à la concentration $c = 0,1$ mol/L. Calculer le pH à l'état final.

Exercice 2 : Acide citrique

L'acide citrique $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ est un triacide, que l'on notera H_3A . Le graphe ci-contre donne le diagramme de distribution en fonction du pH.

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



- 4/ On a préparé $V = 250,0$ mL de solution d'acide citrique en dissolvant $m = 1,05$ g d'acide citrique monohydraté $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
 - (a) Calculer la concentration c de la solution en acide citrique.
 - (b) Déterminer la composition du mélange pour $\text{pH} = 4,5$.

POUR S'ENTRAÎNER

Ces exercices sont un peu plus étoffés et permettent d'approfondir la maîtrise des outils abordés jusqu'alors.

Exercice 3 : Mise en solution de sulfure d'ammonium

On introduit $n = 1,0$ mmol de sulfure d'ammonium solide $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (s) dans $V = 100$ mL d'eau. On admet que le sulfure d'ammonium se dissocie complètement dès qu'il est mis en solution.

- 1/ Représenter le diagramme de prédominance des deux couples en solution.
- 2/ En déduire que la solution ne peut être une solution contenant les ions NH_4^+ et S^{2-} . Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu et calculer sa constante d'équilibre.
- 3/ Calculer alors les concentrations de toutes les espèces présentes dans la solution.
- 4/ Déterminer le pH de la solution.

Exercice 4 : Équilibres acido-basiques 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 égal à 4,0. On approxime la masse volumique de la solution à celle de l'eau.

Donnée : Masse molaire $M = 150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 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 $C \simeq [\text{HT}^-] + [\text{T}^{2-}]$ dans la solution étudiée.
- 3/ Calculer la concentration molaire des différentes formes acido-basiques.

Exercice 5 : Mise en solution d'un comprimé d'aspirine

Un comprimé d'aspirine contient de l'acide acétylsalicylique que l'on notera AH , et A^- sa base conjuguée. On dissout une masse précise de AH dans $V = 500$ mL d'eau : on a alors une concentration $C = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- 1/ On mesure le pH de la solution : $\text{pH} = 2,9$.
 - (a) Calculer la concentration en ions oxonium.
 - (b) En écrivant l'équation de la réaction, déterminer l'avancement final x_{final} .
 - (c) Déterminer l'avancement maximal x_{max} . La réaction est-elle totale ?
- 2/ On mesure la conductivité de la solution : $\sigma = 44 \text{ mS}$.
 - (a) Calculer x_{final} .
 - (b) En déduire les concentrations molaires des espèces à l'équilibre et la constante d'acidité K_A du couple AH/A^- .
- 3/ Laquelle des deux méthodes est la plus précise ?

Données : conductivités molaires ioniques à 298 K

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

DEVOIR-MAISON : TENEUR EN AZOTE D'UN ENGRAIS

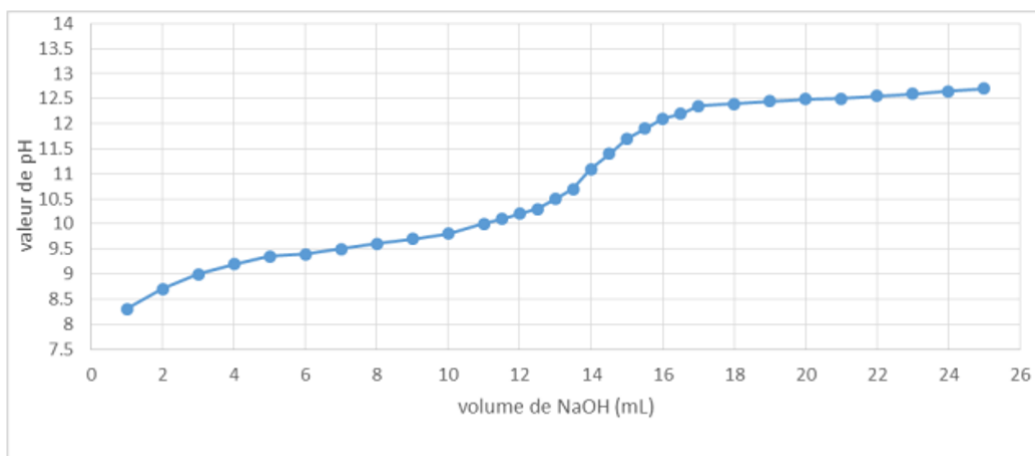
Cet exercice est un premier pas vers le travail du devoir surveillé.

L'ammonitrate est un engrais azoté solide, bon marché, très utilisé dans l'agriculture. Il est vendu par sac de 500 kg et contient du nitrate d'ammonium NH_4NO_3 (s). Les indications fournies par le fabricant d'engrais sur le sac à la vente stipulent que le pourcentage en masse de l'élément azote N est de 34,4%.

Afin de vérifier l'indication du fabricant, on dose les ions ammonium NH_4^+ (aq) présents dans l'engrais en introduisant dans un bécher $V_1 = 10,0$ mL d'une solution préparée en dissolvant 6,00 g d'engrais dans une fiole jaugée de $V_0 = 250$ mL. Cette solution est dosée à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration $c = 0,200 \text{ mol/L}$. A l'équivalence, le volume de soude ajouté V_E est de 14,0 mL.

- 1/ Le nitrate d'ammonium est très soluble dans l'eau. Écrire la réaction de dissolution correspondante.
- 2/ L'ion ammonium NH_4^+ (aq) est-il un acide ou une base selon Brönsted ? Justifier la réponse.

- 3/ Écrire l'équation de la réaction correspondant au titrage.
- 4/ La figure ci-après représente la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$. Indiquer une méthode graphique pour trouver le point d'équivalence. Donner les coordonnées ce point.



- 5/ Quelles sont toutes les espèces chimiques présentes dans le mélange réactionnel à l'équivalence ? Justifier le pH basique de la solution en ce point.
- 6/ Donner la formule littérale permettant de calculer la quantité de matière d'ions $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ dans la fiole jaugée en fonction des données.
L'application numérique donne $7,00 \cdot 10^{-2}$ mol d'ions $\text{NH}_4^+(\text{aq})$. En déduire la quantité de nitrate d'ammonium présente dans cette fiole.
- 7/ Calculer la masse d'azote (arrondie au gramme près) présente dans l'échantillon. Les indications du fabricant sont-elles correctes ?