

Correction – TD – Réactions acide-base

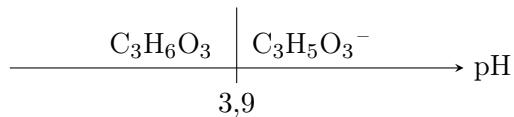
I Introduction d'une base dans l'eau [• o o]

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

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

II Dosage de l'acidité du lait [• • o]

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



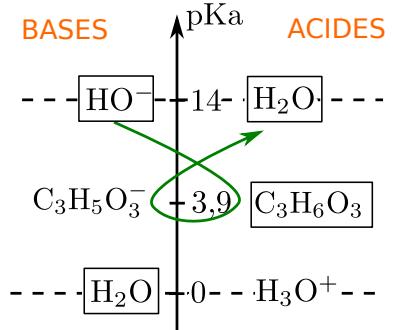
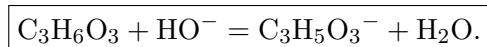
Or on dit dans l'énoncé que le pH du lait est toujours supérieur à 5, donc on est toujours dans le domaine de prédominance de $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$.

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 pK_a pour se convaincre, où on entoure les espèces présentes.

La réaction est :



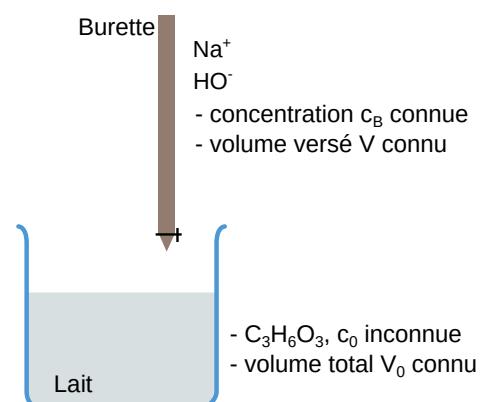
- 3 - * Le titrage permet d'obtenir la concentration de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ initialement présente.

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 HO^-) ont été introduits en proportions stoechiométriques (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.

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



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

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 $10V_B$.

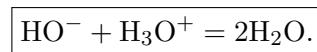
III Titrage d'un mélange d'acides

[• • ○]

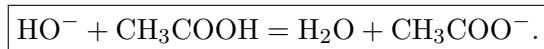
1 - a - On place les couples en présence sur une échelle de pKa, puis on entoure les espèces initialement présentes.

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

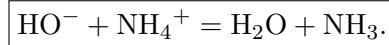
Il s'agit donc de la réaction avec H_3O^+ :



- Une fois H_3O^+ épuisé, 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 CH_3COOH . L'équation est



- Une fois CH_3COOH épuisé, HO^- vient réagir avec une autre espèce, toujours selon un gamma maximal : il s'agit cette fois de NH_4^+ . L'équation est :



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

$$\text{Donc } K^\circ = \frac{10^{-\text{pKa}_3}}{10^{-\text{pKe}}} = 10^{\text{pKe} - \text{pKa}_3} = 10^{14 - 9,2}.$$

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

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 H_3O^+ pour la première réaction) et l'espèce chimique servant au titrage (ici HO^-) ont été introduites en proportions stoechiométriques. Donc lorsque :

$$\frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{ini}}}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-, \text{versé}}}{1}, \quad \text{soit } \boxed{c_{01}V_0 = c_B V_{\text{éq1}}}.$$

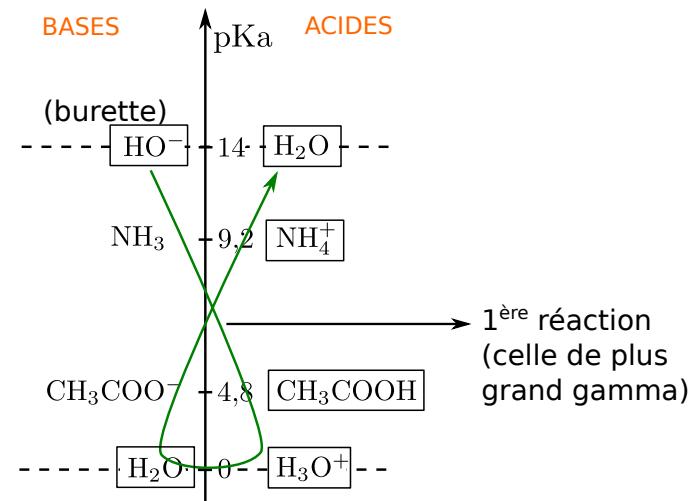
b - Même principe pour l'équivalence de la seconde réaction, mais attention, on a équivalence lorsque :

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

En effet, HO^- ne réagit avec CH_3COOH que depuis l'équivalence 1 (lorsqu'on a consommé entièrement H_3O^+).

Ceci correspond donc à un volume versé depuis la burette qui vaut $V - V_{\text{éq1}}$, et donc :

$$\boxed{c_{02}V_0 = \underbrace{c_B(V_{\text{éq2}} - V_{\text{éq1}})}_{n_{\text{HO}^-, \text{versé depuis qu'il réagit avec CH}_3\text{COOH}}}.}$$



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, HO^- ne réagit avec NH_4^+ que depuis l'équivalence 2 (lorsqu'on a consommé entièrement CH_3COOH).

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

$$c_03 V_0 = c_B (V_{\text{eq}3} - V_{\text{eq}2}).$$

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

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

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

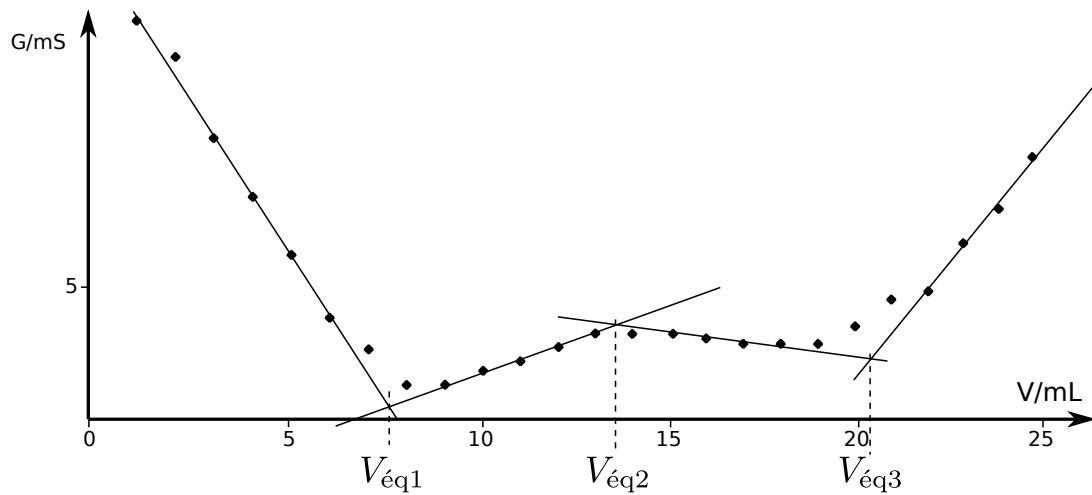
$$\sigma = \sum_i \lambda_i^o [A_i]. \quad (1)$$

Ainsi si une concentration en espèce chargée augmente, alors σ augmente, et vice-versa.

Pour la ligne 1 il faut remarquer que celles de H_3O^+ 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 σ sont bien en accord avec l'enregistrement (rappelons que la conductivité σ 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.

Remarque : l'énoncé précise au départ que le pH du mélange est suffisamment faible pour que, dans le mélange, les formes acides CH_3COOH et NH_4^+ prédominent par rapport à leurs formes basiques. Ceci signifie que dans le mélange, on a effectivement $[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_{03}$, $[\text{NH}_4^+] \approx [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = c_{02}$ et, les acides CH_3COOH et NH_4^+ s'étant très peu dissociés, $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx c_{01}$. C'est important car sinon la conductivité ne présenterait pas des ruptures de pentes qui correspondent à c_{01} , c_{02} et c_{03} .

On peut prouver ceci en considérant la préparation du mélange. Étape 1, on met dans de l'eau du HCl de concentration apportée $c_{01} = 0,04 \text{ mol/L}$. Réaction totale, le pH devient égal à 1,4. Étape 2, on met CH_3COOH qui se dissocie avec l'eau dans une réaction de $K^\circ \ll 1$: ceci ne change quasiment pas $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ni le pH, et $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f \approx c_{03}$. Idem avec l'étape 3 d'ajout de NH_4^+ .

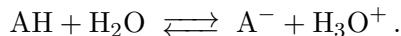
IV Mise en solution d'un comprimé d'aspirine

[• ○ ○]

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 ₂ O	=	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
E.I.	C		excès		0		$\simeq 0$
E.F.	$C - x_f$		excès		x_f		x_f

(La concentration initiale en H₃O⁺ est de l'ordre de 1×10^{-7} mol L⁻¹ pour de l'eau pure, donc négligeable.)

On a donc

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

c - Si la transformation était totale, on aurait

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

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

2 - a - Les seules espèces chargées sont H₃O⁺ et A⁻. 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 [H₃O⁺] = [A⁻] = x_f , 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⁻³, à multiplier par 10⁻³ 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 HIn, la longueur d'onde du maximum d'absorption est associée au violet, donc une solution contenant uniquement HIn est **jaune**.

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

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

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

où ℓ 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 λ et c_n la concentration molaire de l'espèce en question.

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

3 - 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 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 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) :

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

4 - 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 $C = \frac{n_{\text{acide tartrique}}}{V_{\text{solution}}}$.

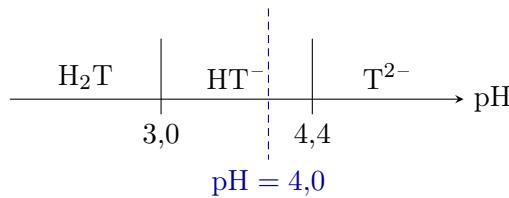
On utilise ensuite $V_{\text{solution}} = V_{\text{solution}}/\rho$, où ρ est assimilée à celle de l'eau ; et $n_{\text{acide tartrique}} = m_{\text{acide tartrique}}/M$.

On a donc :

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

(attention aux unités !)

2 - Diagramme de prédominance :



Pour un pH de 4, on est dans la zone de prédominance de HT^- .

Comme ce pH est relativement loin de la frontière avec le domaine de H_2T , on en déduit que sa concentration est négligeable. En revanche, il est trop proche de la frontière avec 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

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

On en déduit directement

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

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 H_2T et HT^- ,

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

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 : HT^- est bien la forme la plus concentrée, et la concentration en H_2T est effectivement négligeable devant les autres.

VII Dosage conductimétrique et pH-métrique (oral PT 2022)

1 - Équation de la réaction de dosage : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2\text{H}_2\text{O}$.

Allure de la courbe :

- Avant l'équivalence, il y a dans le bêcher Na^+ (reste environ constant) et HO^- (décroît) et Cl^- (croît, versé depuis la burette). C'est la conductivité de HO^- la plus importante, donc la conductivité globale diminue.
- Après l'équivalence, il n'y a plus de HO^- en solution. Les ions H_3O^+ versés depuis la burette restent. Ainsi la conductivité augmente.

2 - À l'équivalence, $c_0 V_0 = c_1 V_{\text{éq}}$, d'où $c_0 = \frac{c_1 V_{\text{éq}}}{V_0} = 1 \text{ mmol/L}$.

3 - Si on suivait ce dosage par pH-métrie :

- Quelle serait l'allure de la courbe ? On aurait un pH élevé au départ (HO^-), une descente abrupte à l'équivalence, et une stabilisation vers un pH faible.
- $\text{pH}(V=0)$: il s'agit de trouver le pH d'une solution de soude de concentration $c_0 = 1 \text{ mmol/L}$.

Une telle solution est préparée en apportant une concentration c_0 de NaOH à de l'eau pure. La réaction est $\text{NaOH} = \text{HO}^- + \text{Na}^+$, elle est totale car NaOH est une base forte.

On a donc $[\text{HO}^-] = c_0$. On utilise $[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_e$ pour avoir $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{c_0} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ mol/L}$ et le pH est donc de 11.

- $\text{pH}(V=V_{\text{éq}})$: à l'équivalence, les réactifs HO^- et H_3O^+ ont été introduits en proportions stoechiométriques.

	HO^-	$+$	H_3O^+	$=$	$2\text{H}_2\text{O}$
E.I.	c_0		c_0		excès
	x	$c_0 - x$	$c_0 - x$		excès
équiv.		h	h		excès

Il faut trouver la concentration h : on utilise $[\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_e$, soit $h^2 = K_e$ et donc $h = \sqrt{K_e} = 10^{-7} \text{ mol/L}$ et un pH de 7.

- $\text{pH}(V=+\infty)$: quand le volume tend vers l'infini, on obtient une solution identique à la solution c_1 versée depuis la burette.

Donc $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log c_1 = 1$.