

# Transformations acido-basiques

## Exercices

### Exercice 1 : Courbes de distribution

[◆◆◆]

Les courbes de distribution des différentes formes acido-basiques du diacide sulfureux  $\text{H}_2\text{SO}_3$  sont représentées figure 1.

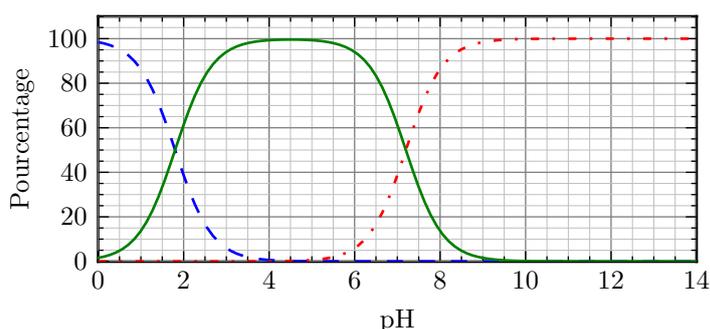


Figure 1 – Diagramme de distribution de l'acide sulfureux.

- 1 - Attribuer les courbes aux différentes formes acido-basiques en justifiant.
- 2 - Déterminer les  $\text{p}K_a$  des couples successifs du diacide sulfureux.
- 3 - Construire le diagramme de prédominance associé.
- 4 - On considère une solution de  $\text{pH} = 2.5$  telle que la concentration totale en espèces sulfurées soit égale à  $c_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Déterminer les concentrations des différentes formes par lecture des courbes de distribution.

### Exercice 2 : 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  $\text{H}_2\text{T}$  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  $\text{pH}$  de la solution est égal à 4,0. On approxime la masse volumique de la solution à celle de l'eau.

Données :

- ▷  $\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{T}/\text{HT}^-) = 3,0$  et  $\text{p}K_{a2}(\text{HT}^-/\text{T}^{2-}) = 4,4$ ;
- ▷ 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 3 : Mesure de la constante d'acidité d'un indicateur coloré

[◆◆◆]

1 - À partir du spectre d'absorption de la forme acide notée  $\text{HIn}$  du bleu de bromothymol, 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  $\text{In}^-$ . Quelle est la couleur d'une solution contenant uniquement  $\text{HIn}$  ? d'une solution contenant uniquement  $\text{In}^-$  ?

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

3 - Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant la signification des différents termes. Quelles sont les conditions de validité de cette loi ?

On mesure l'absorbance pour la longueur d'onde  $\lambda_1$  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 - Montrer 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  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{HIn}/\text{In}^-$ .

#### Exercice 4 : Mise en solution du 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.

Données :  $\text{p}K_{a1}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$  et  $\text{p}K_{a2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$ .

- 1 - Représenter le diagramme de prédominance des deux couples.
- 2 - En déduire que la solution de sulfure d'ammonium ne peut pas être un électrolyte contenant les ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{S}^{2-}$ . Écrire l'équation de la réaction qui a lieu et calculer sa constante d'équilibre.
- 3 - Calculer alors les concentrations de toutes les espèces en solution.
- 4 - Déterminer le pH de la solution.

### Annale de concours

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

[oral CCP, ◆◆◆]

Un comprimé d'aspirine contient de l'acide acétylsalicylique que l'on notera  $\text{AH}$ , et  $\text{A}^-$  sa base conjuguée. On dissout une masse précise de  $\text{AH}$  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 :  $\text{pH} = 2,9$ .
  - 1.a - Calculer la concentration en ions oxonium.
  - 1.b - En écrivant l'équation de la réaction, déterminer l'avancement final  $x_{\text{final}}$ .
  - 1.c - Déterminer l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$ . La réaction est-elle totale ?
- 2 - On mesure la conductivité de la solution :  $\sigma = 44 \text{ mS}$ .
  - 2.a - Calculer  $x_{\text{final}}$ .
  - 2.b - En déduire les concentrations molaires des espèces à l'équilibre et la constante d'acidité  $K_a$  du couple  $\text{AH}/\text{A}^-$ .
- 3 - Laquelle des deux méthodes est la plus précise ?

Données : conductivités molaires ioniques à 298 K

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

# Transformations acido-basiques

## Exercices

### Exercice 1 : Courbes de distribution

1 Les différentes formes basiques issues du diacide sulfureux sont évidemment  $\text{HSO}_3^-$  et  $\text{SO}_3^{2-}$ . Plus une forme est protonée (porteuse de protons  $\text{H}^+$ ), plus elle est dominante à bas pH. On en déduit que la courbe en traits pointillés bleus est associée à  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , celle en trait plein vert à  $\text{HSO}_3^-$  et celle en traits alternés rouge à  $\text{SO}_3^{2-}$ .

2 D'après la relation de Henderson, le pH est égal au  $\text{p}K_a$  du couple lorsque les deux formes acide et basique coexistent en même proportion. Par lecture graphique, on en déduit

$$\text{p}K_a(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 1,8 \quad \text{et} \quad \text{p}K_a(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2.$$

3 Voir figure 2.

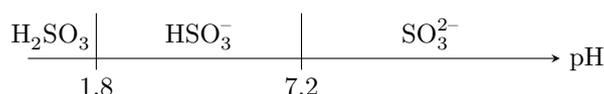


Figure 2 – Diagramme de prédominance de l'acide sulfureux.

4 Compte tenu des courbes de distribution, la concentration en forme la plus basique  $\text{SO}_3^{2-}$  est négligeable à  $\text{pH} = 2,5$ . On lit sur les courbes qu'à ce pH les proportions valent

$$p_{\text{HSO}_3^-} = 82\% \quad \text{et} \quad p_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 18\%$$

d'où on déduit les concentrations,

$$[\text{HSO}_3^-] = 0,82 c_t = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{H}_2\text{SO}_3] = 0,18 c_t = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

### Exercice 2 : Équilibres acido-basiques de l'acide tartrique

1 La fraction massique  $\tau$  de la solution est définie à partir de la masse  $m$  d'acide tartrique (sous toutes ses formes) qu'elle contient rapportée à sa masse totale  $m_{\text{tot}}$ ,

$$\tau = \frac{m}{m_{\text{tot}}}.$$

Elle est donc reliée à la concentration molaire totale  $C$  par

$$\tau = \frac{nM}{\rho V} = \frac{CM}{\rho}$$

d'où on déduit

$$C = \frac{\tau \rho}{M} = 0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2 On constate sur le diagramme de prédominance, figure 3, que le pH de la solution se trouve dans le domaine 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,

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

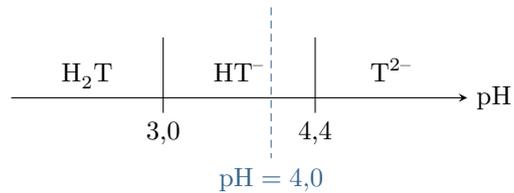


Figure 3 – Diagramme de prédominance de l'acide tartrique.

3 D'après la loi d'action des masses appliquée à l'équilibre entre  $\text{HT}^-$  et  $\text{T}^{2-}$ ,

$$K_{a2} = \frac{[\text{T}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HT}^-]} \quad \text{d'où} \quad K_{a2} (C - [\text{T}^{2-}]) = [\text{T}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{soit} \quad [\text{T}^{2-}] = \frac{C}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a2}}}$$

et ainsi

$$[\text{T}^{2-}] = \frac{C}{1 + 10^{-\text{pH} + \text{p}K_{a2}}} = 0,14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On en déduit directement

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

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  $\text{HT}^-$ ,

$$K_{a1} = \frac{[\text{HT}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{T}]} \quad \text{donc} \quad [\text{H}_2\text{T}] = \frac{[\text{HT}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

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

*On peut 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 bien plus faible que celle des autres formes.*

### Exercice 3 : Mesure de la constante d'acidité d'un indicateur coloré

1 La couleur d'une substance 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**. Réciproquement, la longueur d'onde la plus absorbée par  $\text{In}^-$  est rouge, si bien qu'une solution ne contenant que la forme basique apparaît **bleue**.

2 Dans la zone de virage, les deux formes acide et basique sont présentes en quantités macroscopiques et la couleur de la solution est donnée par les règles de la synthèse soustractive (chaque forme absorbe une partie du rayonnement). Elle apparaît **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 Notons respectivement  $\varepsilon_a$  et  $\varepsilon_b$  les coefficients d'absorption molaire des formes acide et basique à la longueur d'onde  $\lambda_1$ . Par définition,  $c = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$ .

▷ En milieu fortement acide, la forme acide est très majoritaire donc  $[\text{HIn}] \simeq c$  et

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

▷ En milieu fortement basique, c'est cette fois la forme basique qui est très majoritaire et

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

▷ Pour le pH intermédiaire, les deux formes contribuent à l'absorbance de la solution,

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

En combinant ces différents résultats,

$$A_1 - A_S = \varepsilon_a \ell (c - [\text{HIn}]_S) - \varepsilon_b \ell [\text{In}^-]_S \quad \text{et} \quad A_S - A_2 = \varepsilon_a \ell [\text{HIn}]_S + \varepsilon_b \ell ([\text{In}^-]_S - c).$$

Comme  $c = [\text{HIn}]_S + [\text{In}^-]_S$  alors

$$A_1 - A_S = (\varepsilon_a - \varepsilon_b) \ell [\text{In}^-]_S \quad \text{et} \quad A_S - A_2 = (\varepsilon_a - \varepsilon_b) \ell [\text{HIn}]_S$$

d'où on conclut

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

5 Comme le pH de la solution  $S$  est connu, le  $\text{p}K_a$  s'en déduit directement :

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

### Exercice 4 : Mise en solution du sulfure d'ammonium

1 Voir figure 4.

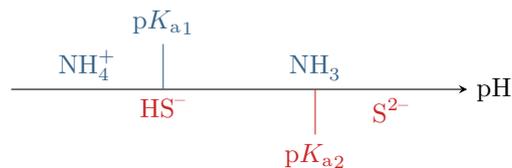
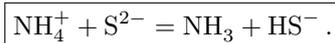


Figure 4 – Diagrammes de prédominance.

2 On constate sur les diagrammes de prédominance que **les ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{S}^{2-}$  sont incompatibles**. Lorsque le sulfure d'ammonium se dissout en ses ions constitutifs, la réaction qui a lieu s'écrit



Sa constante d'équilibre s'écrit

$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{HS}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}$$

ce qui permet d'identifier

$$\boxed{K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{a1}} = 10^{3,8}}.$$

— Bien sûr, on peut aussi raisonner en termes de combinaison linéaire pour retrouver  $K$ .

3 Compte tenu de la stœchiométrie du solide, la quantité de matière initiale en ammonium est le double de celle en sulfure. On en déduit le tableau d'avancement, écrit en termes de concentration ( $c = n/V = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) car toutes les espèces sont en solution.

	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{S}^{2-}$	=	$\text{NH}_3$	+	$\text{HS}^-$
état initial	$2c$		$c$		0		0
état d'équilibre	$2c - x_{\text{éq}}$		$c - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

Compte tenu de la valeur de la constante d'équilibre, on peut considérer la transformation quasi-totale, soit  $x_{\text{éq}} \simeq c$ . On en déduit toutes les concentrations finales, sauf celle du réactif limitant :

$$\boxed{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{NH}_3]_{\text{éq}} = [\text{HS}^-]_{\text{éq}} = c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

La concentration en réactif limitant se déduit de la loi d'action des masses,

$$\frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} [\text{HS}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}}} = K \quad \text{d'où} \quad [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} [\text{HS}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} K} = \frac{c}{K} \quad \text{donc} \quad \boxed{[\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

On vérifie bien que le réactif limitant est très minoritaire, et que l'hypothèse de transformation quasi-totale est justifiée.

**4** Le pH se détermine grâce à la relation d'Henderson, le couple choisi ne joue aucun rôle. Comme  $[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{NH}_3]_{\text{éq}}$  alors

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}1} + \log 1 \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{pH} = 9,2}.$$

## Annale de concours

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

**[oral CCP]**

| Pour information, cet exercice est en fait un exercice ... de bac, session 2004.

**1.a** Par définition,

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

**1.b** La réaction a pour équation



En négligeant la concentration initiale en  $\text{H}^+$ , de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour de l'eau pure, on en déduit

$$\boxed{x_{\text{f}} = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

**1.c** Si la transformation était totale, on aurait

$$\boxed{x_{\text{max}} = C = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

**La réaction est donc non-totale.**

**2.a** D'après la loi de Kohlrausch,

$$\sigma = \Lambda_1[\text{H}_3\text{O}^+] + \Lambda_2[\text{A}^-] = (\Lambda_1 + \Lambda_2)x_{\text{f}}$$

d'où on déduit

$$\boxed{x_{\text{f}} = \frac{\sigma}{\Lambda_1 + \Lambda_2} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}.$$

| Attention, l'utilisation des valeurs tabulées de  $\Lambda^\circ$  dans la loi de Kohlrausch utilise l'unité SI des concentrations, c'est-à-dire  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ .

**2.b** D'après un bilan de matière évident,

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

Comme le système est à l'équilibre (hypothèse implicite), on en déduit

$$\boxed{K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 2,9 \cdot 10^{-4} \quad \text{d'où} \quad \text{p}K_{\text{a}} = -\log K_{\text{a}} = 3,5}.$$

**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.