

25 Équilibres acido-basiques

25.1 Problèmes de khôlle

25.1.1 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 $V = 500 \text{ mL}$ d'eau : on a alors une concentration $C = 5,55 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

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

1. Calculer la concentration en ions oxonium.
2. En écrivant l'équation de la réaction, déterminer l'avancement final x_{final} .
3. Déterminer l'avancement maximal x_{max} . La réaction est-elle totale ?

On mesure la conductivité de la solution : $\sigma = 44 \text{ mS}$.

4. Calculer x_{final} .
5. En déduire les concentrations molaires des espèces à l'équilibre et la constante d'acidité K_a du couple AH / A^- .
6. Laquelle des deux méthodes est la plus précise ?

Données à 298 K :

Conductivité molaires :

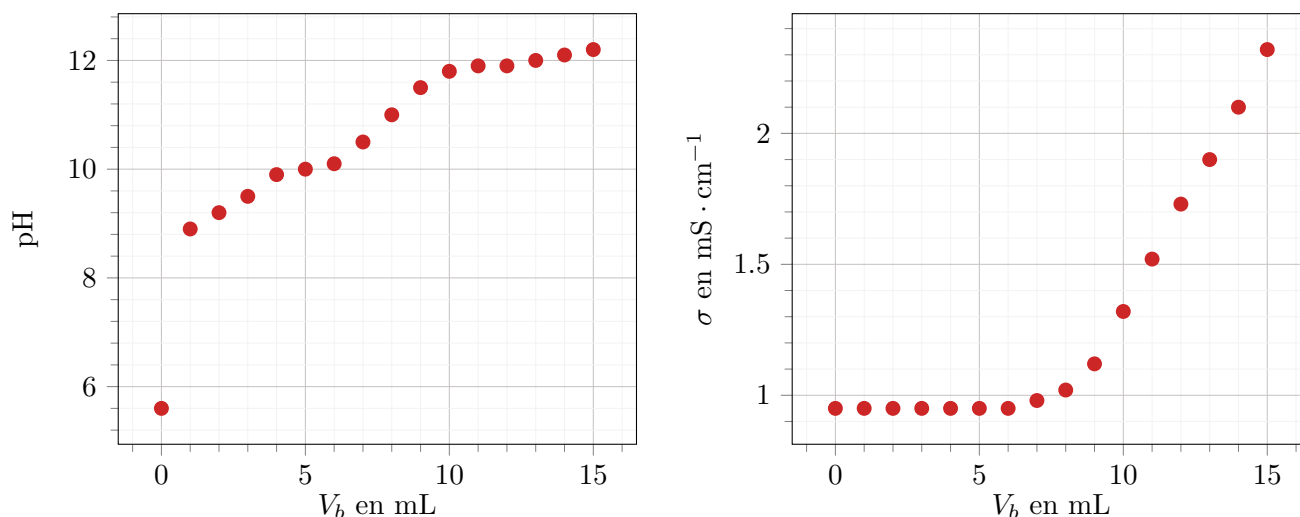
- $\Lambda_1 = \Lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\Lambda_2 = \Lambda^\circ(A^-) = 3,6 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

CCINP

25.1.2 Dosage de l'ammoniac

Les ammonitrates (NH_4NO_3) sont des engrais ; ils se présentent sous forme de granulats existant à différentes teneurs de l'ordre de 20 à 34,5 % en élément azote.

Pour doser un engrais commercial, on prépare un litre d'une solution notée A, contenant 6,35 g d'ammonitrate commercial. Le dosage des ions ammonium de la solution A par une solution titrée d'hydroxyde de sodium (solution B) de concentration exacte égale à $0,096 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ est suivi par pH-métrie et par conductimétrie.



1. Quelles électrodes sont nécessaires à la mesure du pH d'une solution aqueuse ?
2. Est-il utile d'étalonner le conductimètre pour réaliser un dosage conductimétrique ?
3. Écrire l'équation de la réaction entre les ions hydroxyde et les ions ammonium.

Dans un bécher, sont placés :

- les électrodes du pH-mètre ;
- la cellule de conductimétrie ;
- $V_a = 10$ mL de solution A ;
- $V_{\text{H}_2\text{O}} = 90$ mL d'eau distillée.

Un volume V_b de la solution B de soude est versé avec une burette graduée et la mesure simultanée de la valeur du pH et de la valeur de la conductivité (en $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) de la solution est effectuée pour chaque ajout de soude. Les résultats obtenus ont été reportés sur le graphe ci-dessus.

4. Justifier l'allure de la courbe de conductimétrie et exprimer les coefficients directeurs des segments de droite en fonction des conductivités molaires ioniques à dilution infinie Λ° .
5. À partir des courbes, déterminer le volume équivalent de la solution B. Quelle méthode vous semble la plus judicieuse ? Justifier votre réponse.
6. Donner la concentration des ions ammonium de la solution A en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
7. Donner le pourcentage du produit commercial en ions ammonium, en nitrate d'ammonium, puis en élément azote ou azote total.

Données :

Conductivités molaires ioniques limites à 25°C :

- $\Lambda^\circ(\text{HO}^-) = 19,9 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\Lambda^\circ(\text{Na}^+) = 5,0 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\Lambda^\circ(\text{NH}_4^+) = 7,3 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\Lambda^\circ(\text{NO}_3^-) = 7,1 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

25.1.3 Mise en solution du sulfure d'ammonium

On introduit $n = 1,0 \times 10^{-3}$ mol 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.

2. En déduire que la solution de sulfure d'ammonium ne peut rester sous la forme d'ions $\text{NH}_4^+, \text{S}^{2-}$ en solution. Écrire l'équation de la réaction qui a lieu et calculer sa constante d'équilibre.
3. Calculer les concentrations de toutes les espèces en présence.
4. En déduire le pH de la solution.

Données :

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