Transfomations acido-basiques

Couples acide-base

Exercice 1 : Mesure du pKa de l'aspirine

oral CCINP PSI | $\ensuremath{@}\xspace 1$ | $\ensuremath{\gg}\xspace 1$ | $\ensuremath{\gg}\xspace 1$ | $\ensuremath{\gg}\xspace 1$



- ▶ Constante d'acidité;
- ▶ Conductimétrie.

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

1 Par définition,

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1.3 \cdot 10^{-3} \,\text{mol} \cdot L^{-1}$$
.

La réaction a pour équation

$$AH + H_2O \iff A^- + H_3O^+$$
.

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

$$x_f = [H_3O^+] = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

2 D'après la loi de Kohlrausch,

$$\sigma = \Lambda_1[H_3O^+] + \Lambda_2[A^-] = (\Lambda_1 + \Lambda_2)x_f$$

d'où on déduit

$$x_{\rm f} = \frac{\sigma}{\Lambda_1 + \Lambda_2} = 1.1 \cdot 10^{-3} \, {\rm mol} \cdot {\rm L}^{-1}$$
.

Attention, l'utilisation des valeurs tabulées de Λ° dans la loi de Kohlrausch utilise l'unité SI des concentrations, c'est-à-dire mol· m^{-3} .

3 D'après un bilan de matière évident,

$$[H_3O^+] = [A^-] = x_f = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$
 et $[AH] = C - x_f = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

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

$$K_{\rm a} = \frac{[{\rm H_3O^+}] [{\rm A}^-]}{[{\rm AH}]} = 2.9 \cdot 10^{-4}$$
 d'où $pK_{\rm a} = -\log K_{\rm a} = 3.5$.

4 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.

Exercice 2 : Courbes de distribution

91|%1



- Diagramme de distribution;Diagramme de prédominance.

 $\boxed{\mathbf{1}}$ Les différentes formes basiques issues du diacide sulfureux sont évidemment HSO_3^- et SO_3^{2-} . Plus une forme est protonée (porteuse de protons H+), plus elle est dominante à bas pH. On en déduit que la courbe en traits pointillés bleus est associée à H_2SO_3 , celle en trait plein vert à HSO_3^- et celle en traits alternés rouge à SO_3^{2-} .

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

$$pK_a(H_2SO_3/HSO_3^-) = 1.8$$
 et $pK_a(HSO_3^-/SO_3^{2-}) = 7.2$.

3 Voir figure 1.



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

4 Compte tenu des courbes de distribution, la concentration en forme la plus basique SO_3^{2-} est négligeable à pH = 2.5. On lit sur les courbes qu'à ce pH les dérivés de l'acide sulfureux se trouvent 82 % sous forme de HSO₃ et à 18 % sous forme de H₂SO₃, d'où on déduit les concentrations,

[HSO₃] = 0.82
$$c_t$$
 = 1.6 · 10⁻³ mol · L⁻¹ et [HSO₃] = 0.18 c_t = 0.4 · 10⁻³ mol · L⁻¹.

Exercice 3 : Équilibres acido-basiques de l'acide tartrique

② 2 | ※ 1 | ⊗



- Diagramme de prédominance;

 Répartition des formes acido-basiques.

 ▶ Répartition des formes acido-basiques.

1 La fraction massique τ 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_{tot} ,

$$\tau = \frac{m}{m_{\rm tot}} \, .$$

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

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

d'où on déduit

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

2 On constate sur le diagramme de prédominance, figure 2, que le pH de la solution se trouve dans le domaine de prédominance de HT^- . Comme $\mathrm{pH}>\mathrm{p}K_{\mathrm{a}_1}+1$, on en déduit que $[\mathrm{H}_2\mathrm{T}]$ est négligeable. En revanche, il est trop proche de la frontière avec T²⁻ pour faire la même hypothèse. Ainsi,

$$C = [H_2T] + [HT^-] + [T^{2-}] \simeq [HT^-] + [T^{2-}].$$

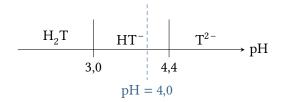


Figure 2 - Diagramme de prédominance de l'acide tartrique.

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

$$K_{a2} = \frac{[T^{2-}][H_3O^+]}{[HT^-]} \qquad \text{d'où} \qquad K_{a2}(C - [T^{2-}]) = [T^{2-}][H_3O^+] \qquad \text{soit} \qquad [T^{2-}] = \frac{C}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a2}}}$$

et ainsi

$$T^{2-} = \frac{C}{1 + 10^{-pH + pK_{a_2}}} = 0.14 \,\text{mol} \cdot L^{-1}$$
.

On en déduit directement

$$[HT^{-}] = C - [T^{2-}] = 0.36 \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

Enfin, la concentration résiduelle en [H₂T] se détermine à partir de la loi d'action des masses appliquée à l'équilibre entre H₂T et HT⁻,

$$K_{a_1} = \frac{[\text{HT}^-] [\text{H}_3 \text{O}^+]}{[\text{H}_2 \text{T}]}$$
 donc $[\text{H}_2 \text{T}] = \frac{[\text{HT}^-] [\text{H}_3 \text{O}^+]}{K_{a_1}} = 3,6 \cdot 10^{-2} \,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ce n'est pas parce que $[H_2T]$ est négligeable devant les deux autres qu'elle est nulle!

On peut 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 bien plus faible que celle des autres formes. De u'elle est négligeable ... disons que cela simplifie l'exercice 😊

Exercice 4 : Point isoélectrique d'un acide aminé





- Diagramme de prédominance ;

 Répartition des formes acido-basiques.

1 La forme neutre du groupe amine est la forme basique, prédominante pour pH > p K_{a_2} = 9,6, alors que la forme neutre du groupe acide carboxylique est la forme acide, prédominante pour pH < p $K_{a_1}=$ 2,4. Il n'y a donc pas de domaine de pH pour lequel les deux formes neutres prédominent, en revanche pour p K_{a_1} < pH < p K_{a_2} la glycine est bien sous forme d'amphiion.

2 Par définition du point isoélectrique, compte tenu des charges portées par chaque forme acido-basique,

$$1 \times [H_2A^+] + 0 \times [HA^{\pm}] + (-1) \times [A^-] = 0$$
 soit $[H_2A^+] = [A^-]$.

3 Exprimons chacun des deux termes à l'aide des constantes d'acidité,

$$\frac{[{\rm HA}^{\pm}][{\rm H_3O^+}]}{K_{\rm a1}} = \frac{K_{\rm a2}[{\rm HA}^{\pm}]}{[{\rm H_3O^+}]} \qquad {\rm d'où} \qquad [{\rm H_3O^+}]^2 = K_{\rm a1}K_{\rm a2}$$

d'où on déduit le pH isoélectrique

$$pH_I = \frac{pK_{a_1} + pK_{a_2}}{2}.$$

Exercice 5 : Mesure de la constante d'acidité d'un indicateur coloré

@ 2 | **%** 1

- Loi de Beer-Lambert;Répartition des formes acido-basiques.

1 La couleur d'une substance 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. Réciproquement, la longueur d'onde la plus absorbée par 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 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 suffisament diluées.

| 4 | Notons respectivement ε_a et ε_b les coefficients d'absorption molaire des formes acide et basique à la longueur d'onde λ_1 . Par définition, $c = [HIn] + [In^-]$.

 \triangleright En milieu fortement acide, la forme acide est très majoritaire donc [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

$$A_2 = \varepsilon_{\rm b} \, \ell \, c \, .$$

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

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

En combinant ces différents résultats,

$$A_1 - A_S = \varepsilon_{\mathrm{a}} \ell \left(c - [\mathrm{HIn}]_S \right) - \varepsilon_{\mathrm{b}} \ell \left[\mathrm{In}^- \right]_S \qquad \text{et} \qquad A_S - A_2 = \varepsilon_{\mathrm{a}} \ell \left[\mathrm{HIn}]_S + \varepsilon_{\mathrm{b}} \ell \left([\mathrm{In}^-]_S - c \right).$$

Comme $c = [HIn]_S + [In^-]_S$ alors

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

d'où on conclut

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

5 Comme le pH de la solution S est connu, le p K_a s'en déduit directement :

$$\mathrm{pH}_S = \mathrm{p}K_\mathrm{a} + \log\frac{[\mathrm{In}^-]_S}{[\mathrm{HIn}]_S} \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{\mathrm{p}K_\mathrm{a} = \mathrm{pH}_S - \log\frac{A_1 - A_S}{A_S - A_2} = 7.2 \,.}$$

Figure 3 - Diagrammes de prédominance.

Calculs de pH

Exercice 6 : Mise en solution du sulfure d'ammonium





► Calcul d'une constante d'équilibre ;
► Calcul de pH.

1 Voir figure 3.

2 On constate sur les diagrammes de prédominance que les ions NH₄ et S²⁻ sont incompatibles. Lorsque le sulfure d'ammonium se dissout en ses ions constitutifs, la réaction qui a lieu s'écrit

$$NH_4^+ + S^{2-} = NH_3 + HS^-$$
.

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

$$K = \frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = 10^{pK_{a_2} - pK_{a_1}} = 10^{3.8}$$
.

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.

	NH ₄ ⁺	+	S ²⁻	=	NH ₃	+	HS ⁻
état initial	2c		С		0		0
état d'équilibre	$2c - x_{\text{\'eq}}$		$c - x_{\text{\'eq}}$		$x_{ m \acute{e}q}$		$x_{ m \acute{e}q}$

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 :

$$[NH_4^+]_{\text{\'eq}} = [NH_3]_{\text{\'eq}} = [HS^-]_{\text{\'eq}} = c = 1.0 \cdot 10^{-2} \,\text{mol} \cdot L^{-1}$$
.

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

$$\frac{[NH_3]_{\text{\'eq}} [HS^-]_{\text{\'eq}}}{[NH_4^+]_{\text{\'eq}} [S^{2-}]_{\text{\'eq}}} = K \qquad \text{d'où} \qquad [S^{2-}]_{\text{\'eq}} = \frac{[NH_3]_{\text{\'eq}} [HS^-]_{\text{\'eq}}}{[NH_4^+]_{\text{\'eq}} K} = \frac{c}{K}$$

et ainsi

$$[S^{2-}]_{\text{\'eq}} = 1,6 \cdot 10^{-6} \,\text{mol} \cdot L^{-1}$$
.

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 mieux est d'utiliser le couple NH₄/NH₃ car les deux espèces sont présentes en quantité macroscopique. Comme $[NH_4^+]_{\acute{e}q} = [NH_3]_{\acute{e}q}$ alors

$$pH = pK_{a_1} + \log 1$$
 d'où $pH = 9,2$.

Exercice 7 : Mélange d'un acide fort et d'une base faible



Calcul d'une constante d'équilibre;Calculs de pH.

La solution d'acide chlorhydrique équivaut à une solution contenant des ions H₃O⁺ à la concentration C. Lors du mélange avec la solution d'hyrogénocarbonate de sodium (les ions sodium sont spectateurs), la réaction s'écrit

$$HCO_3^- + H_3O^+ = H_2CO_3 + H_2O$$

de constante d'équilibre $1/K_{\rm a}=10^{+{\rm p}K_{\rm a}}=10^{6,35}$, ce qui permet de supposer la transformation quasi-totale. En fonction du rapport C'/C, le bilan de matière s'écrit :

	HCO_3^-	+	H_3O^+	=	H_2CO_3	+	H_2O
initial	$\frac{C'}{2}$		$\frac{C}{2}$		0		solvant
final	$\frac{C'}{2} - x$		$\frac{C}{2} - x$		x		solvant
si C' = 10 C	$\simeq \frac{C'-C}{2}$		$=\varepsilon\ll C$		$\frac{C'}{2}$		solvant
$\operatorname{si} C' = C$	$=\varepsilon\ll C$		$=\varepsilon\ll C$		$\frac{C}{2}$		solvant
si C' = C/10	$= \varepsilon' \ll C'$		$\simeq \frac{C - C'}{2}$		$\frac{C}{2}$		solvant

▶ Si C' = 10 C,

$$pH = pK_a + \log \frac{C' - C}{C'} = pK_a + \log \frac{9}{10} = 6,30.$$

On vérifie bien $[H_3O^+]=10^{-pH}=5,0\cdot 10^{-7}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1}\ll C'/2=1\cdot 10^{-2}\,\mathrm{mol}\cdot\mathrm{L}^{-1},$ ce qui confirme la validité de l'hypothèse de transformation quasi-totale.

Compte tenu de la valeur proche de 7 du pH, il faudrait en toute rigueur tenir compte également des ions H_3O^+ apportés par l'auto-protolyse de l'eau. Par souci de simplicité, on ne le fera pas ici mais le résultat est donc peu précis.

ightharpoonup Si C' = C, on utilise la LAM

$$\frac{C/2}{\varepsilon^2} = \frac{1}{K_a} \qquad \text{d'où} \qquad \varepsilon = \sqrt{\frac{K_a C}{2}} = 10^{-4.18} \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.68 \cdot 10^{-5} \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll C \,,$$

ce qui confirme la validité de l'hypothèse de transformation quasi-totale et permet de conclure

$$pH = 4,18$$

Arr Si C' = C/10

$$pH = -\log \frac{C - C'}{2} = 3,05$$
.

Vérifions la validité de l'hypothèse de transformation quasi-totale. D'après la LAM,

$$\frac{C/2}{\varepsilon'\times(C-C')/2} = \frac{1}{K_a} \qquad \text{soit} \qquad \varepsilon' = \frac{C}{C-C'}K_a = 5,0\cdot 10^{-7}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll \frac{C}{2} = 1\cdot 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\,.$$

Exercice 8 : Mesure de pKa par conductimétrie

@ 2 | **%** 1



- Calcul d'une constante d'équilibre;Conductimétrie

Les ions cyanure CN⁻ étant une base faible, ils réagissent avec l'eau selon la réaction

$$CN^- + H_2O = HCN + HO^-$$

de constante d'équilibre telle que

$$K_{\rm b} = \frac{[{\rm HO}^-][{\rm HCN}]}{[{\rm CN}^-]} \times \frac{[{\rm H_3O^+}]}{[{\rm H_2O^+}]} = \frac{K_{\rm e}}{K_{\rm a}}.$$

Le tableau d'avancement de la réaction s'écrit

	CN-	+	H ₂ O	=	HCN	+	HO-
initial	с		solvant		0		0
final	c-x		solvant		X		x

Ainsi, d'après la loi de Kohlrausch, la conductivité de la solution s'écrit

$$\sigma = \lambda_{\text{HO}^{-}}^{\circ} x + \lambda_{\text{CN}^{-}}^{\circ} (c - x) + \lambda_{\text{K}^{+}}^{\circ} c \qquad \text{d'où} \qquad x = \frac{\sigma - (\lambda_{\text{CN}^{-}}^{\circ} + \lambda_{\text{K}^{+}}^{\circ})c}{\lambda_{\text{HO}^{-}}^{\circ} - \lambda_{\text{CN}^{-}}^{\circ}} = 3.5 \cdot 10^{-1} \, \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} = 3.5 \cdot 10^{-4} \, \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Attention! La loi de Kohlrausch impose d'écrire toutes les grandeurs dans les unités SI ... or l'unité SI du volume est le m^3 , pas le litre. Par conséquent, les concentrations doivent être exprimées en $mol \cdot m^{-3}$: $1 \ mol \cdot L^{-1} = 10^3 \ mol \cdot m^{-3}$ (se retrouve qualitativement : $1 \ m^3$ étant plus volumineux que $1 \ L$, la quantité de matière y est plus importante à concentration fixée).

Le pH de la solution vaut alors

$$pH = -\log\frac{K_e}{x} = 10.5.$$

Par ailleurs, d'après la LAM,

$$\frac{x^2}{c-x} = \frac{K_e}{K_a} \qquad \text{d'où} \qquad \boxed{pK_a = -\log\frac{K_e(c-x)}{x^2} = 9.2}$$

Exercice 9 : Bicarbonate de soude





- > Détermination de la réaction prépondérante;
- ▶ Calcul de constantes d'équilibre;
 ▶ Calcul de pH.

1 Le bicarbonate de soude contient des ions Na⁺ et HCO₃ et devrait donc s'appeler **hydrogénocarbonate de** sodium.

2 Les trois réactions pouvant avoir lieu et leurs constantes d'équilibre sont :

$$2 \text{ HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{CO}_3$$
 $K = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-4}$ $KCO_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HO}^ K' = \frac{K_e}{K_{a1}} = 10^{-7.7}$ $K_{a2} = 10^{-10.3}$

Les expressions des constantes d'équilibre se trouvent en raisonnant sur la LAM avec la technique habituelle de multiplier haut et bas par $[H_3O^+]$.

La réaction prépondérante est donc la première. On peut la supposer peu déplacée, d'avancement $x \ll c$, et d'après la LAM

$$\frac{x^2}{(c-x)^2} \simeq \frac{x^2}{c^2} = K$$
 d'où $x = \sqrt{\frac{K_{a2}}{K_{a1}}}c$.

On en déduit le pH avec la relation d'Henderson,

$$pH = pK_{a_2} + \log \frac{x}{c}$$
 d'où $pH = \frac{1}{2} (pK_{a_1} + pK_{a_2}) = 8,3$

Il est remarquable que le pH de la solution ne dépende pas de la concentration apportée en bicarbonate de soude.

3 La réaction prépondérante est désormais celle entre les ions HCO₃ et les ions HO apportés par la soude,

$$\text{HCO}_3^- + \text{HO}^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$
 $K^{\prime\prime} = \frac{K_{a2}}{K_e} = 10^{3.7}$.

On peut la supposer quasi-totale, donc puisque HO est le réactif limitant on a à l'état final

$$[HCO_3^{2-}] = \frac{0.2 \text{ mol}}{100 \text{ mL}} = 2 \text{ mol} \cdot L^{-1} \qquad \text{et} \qquad [CO_3^{2-}] = \frac{0.1 \text{ mol}}{100 \text{ mL}} = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

ce qui permet de déterminer le pH,

$$pH = pK_{a_2} + \log \frac{1}{2} = 10.0$$
.

On peut enfin vérifier la validité de l'hypothèse de réaction quasi-totale en déterminant la concentration résiduelle en HO -,

$$[HO^{-}] = K_e \, 10^{+pH} = 10^{-4} \, \text{mol} \cdot L^{-1},$$

ce qui est bien négligeable devant les autres concentrations mises en jeu.