

TD Solutions aqueuses n°1 : Réactions acido-basiques

Ce qu'il faut connaître :

- Notion de couple acido-basique et définition de la constante d'acidité K_A .
- Notions d'acide fort, acide faible, base forte, base faible, ampholyte, polyacide, polybase.
- Exemples usuels d'acides et de bases (acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, phosphorique et acétique, soude, potasse, ion hydrogénocarbonate, ammoniac).
- Notions de diagramme de prédominance et de distribution.
- Notions de réaction prépondérante et de système équivalent.
- Notion de solution tampon.

Ce qu'il faut savoir faire :

- Etablir le bilan d'une réaction acido-basique et déterminer sa constante d'équilibre.
- Tracer et exploiter des diagrammes de prédominance.
- Tracer et exploiter des diagrammes de distribution.
- Déterminer l'état d'équilibre d'un système siège d'une unique réaction acido-basique.
- Utiliser la méthode de la réaction prépondérante pour simplifier des systèmes plus complexes et déterminer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre.

LES POINTS METHODES A MAITRISER

1. Comment... calculer la constante d'équilibre d'une réaction acido-basique ?

Utiliser la relation de Guldberg et Waage, et repérer dans l'expression du quotient réactionnel à l'équilibre les constantes d'acidité des couples (on peut multiplier numérateur et dénominateur par $[H_3O^+]$ si nécessaire). On peut aussi utiliser directement $K^\circ = 10^{pK_a(\text{base}) - pK_a(\text{acide})}$.

Exemple : Réaction de l'ammoniac NH_3 avec l'acide éthanoïque CH_3COOH : $NH_3 + CH_3COOH = NH_4^+ + CH_3COO^-$

$$GW : K^\circ = Q_{r,eq} = \frac{[NH_4^+]_{eq}[CH_3COO^-]_{eq}}{[NH_3]_{eq}[CH_3COOH]_{eq}} \times \frac{[H_3O^+]_{eq}}{[H_3O^+]_{eq}}$$

On reconnaît en gras $K_a(CH_3COOH/CH_3COO^-)$ et en non-gras $1/K_a(NH_4^+/NH_3)$. On a donc :

$$K^\circ = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)}{K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)} = 10^{pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) - pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)}$$

2. Comment... déterminer la composition d'une solution à l'équilibre ?

Utiliser la **méthode de la réaction prépondérante** :

- 1) Placer les couples sur un **axe en pK_a** . Entourer les espèces introduites dans le bécher.
- 2) Ecrire l'équation de la réaction entre **l'acide présent le plus fort et la base présente la plus forte (RP)**. La réaction prépondérante fixe toutes les concentrations à l'équilibre.
- 3) Calculer sa **constante d'équilibre**.
- 4) Appliquer la **relation de Guldberg et Waage**. En déduire la composition de la solution et le pH final (*voir ci-dessous). Les autres réactions envisageables sont négligées.
- 5) **Vérifier** que toutes les espèces dont les concentrations n'ont pas été calculées sont bien

négligeables devant celles fixées par la RP. Privilégier l'utilisation des diagrammes de prédominances au détriment des calculs.

3. Comment... déterminer le pH d'une solution après avoir appliqué la méthode de la RP ?

Trois cas de figures :

- 1) La RP a permis de calculer $[H_3O^+]_{eq}$: on utilise alors $pH = -\log[H_3O^+]_{eq}$
- 2) La RP a permis de calculer $[HO^-]_{eq}$: on a $[H_3O^+]_{eq}[HO^-]_{eq} = K_e$, on peut donc en déduire $[H_3O^+]_{eq}$ et se ramener au cas 1.
- 3) La RP a permis de calculer la concentration d'un acide et de sa base conjuguée : on utilise la relation d'Henderson :

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}} \right)$$

Quelques pK_A à 25°C : Les couples en gras sont à connaître, les pK_A en gras sont à connaître

Nom du couple acide / base	Formule	pK_a
Oxonium/eau	H_3O^+ / H_2O	0
Acide sulfureux/hydrogénosulfite	H_2SO_3 / HSO_3^-	1,8
Hydrogénosulfate/sulfate	HSO_4^- / SO_4^{2-}	2,0
Acide phosphorique	$H_3PO_4 / H_2PO_4^-$	2,1
Acide fluorhydrique/fluorure	HF / F^-	3,2
Acide nitreux/ion nitrite	HNO_2 / NO_2^-	3,3
Acide méthanoïque / méthanoate	$HCOOH / HCOO^-$	3,8
Acide benzoïque / ion benzoate	$C_6H_5COOH / C_6H_5COO^-$	4,2
Acide éthanoïque / éthanoate (appelé usuellement acide acétique)	CH_3COOH / CH_3COO^-	4,8
Acide propanoïque / propanoate	$C_2H_5COOH / C_2H_5COO^-$	4,9
Dioxyde de carbone/Hydrogénocarbonate	$CO_2, H_2O / HCO_3^-$	6,1
Dihydrogénophosphate/Hydrogénophosphate	$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$	7,2
Ammonium / Ammoniac	NH_4^+ / NH_3	9,2
Acide cyanhydrique/cyanure	HCN / CN^-	9,3
Phénol/Phénolate	$C_6H_5OH / C_6H_5O^-$	9,9
Hydrogénocarbonate/carbonate	HCO_3^- / CO_3^{2-}	10,2
Hydrogénophosphate/phosphate	HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}	12,3
Eau / ion hydroxyde (ion hydroxyde contenu dans la soude NaOH, la potasse KOH)	H_2O / HO^-	14

Q.C.M Pour vérifier le cours Vrai/Faux

- L'acide chlorhydrique et l'acide nitrique sont des acides forts.
- L'ion hydrogénécarbonate et l'ion hydroxyde sont des ampholytes.
- Plus le pK_a d'un couple acido-basique est élevé, plus l'acide est fort.
- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a un $\text{pH} = 2,0$.
- Une solution d'acide méthanoïque HCOOH ($pK_a = 3,8$) de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a un $\text{pH} = 2,0$.
- Plus l'acide est fort, plus sa base conjuguée est forte.
- Si le pK_a d'un couple est 4, alors il s'agit d'un acide faible : il se dissocie partiellement dans l'eau.
- Soient deux couples AH/A^- de $pK_a = 4$ et $\text{A}'\text{H}/\text{A}'^-$ de $pK_a' = 9$, la réaction de AH avec A'^- a pour constante d'équilibre $\kappa^\circ = 10^5$.
- L'eau possède un pouvoir nivelant implique que l'acide le plus fort dans l'eau est H_3O^+ et que la base la plus forte est HO^- .
- Le produit ionique de l'eau est toujours égal à 10^{-14} .
- Pour tout couple AH/A^- dans une solution à l'équilibre, $\text{pH} = pK_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$ (avec le pK_a du couple considéré).
- Le pH d'une solution tampon varie peu avec la température.
- Le pH d'une solution tampon varie peu lors d'une dilution modérée.
- Une solution tampon est composée d'un acide fort et d'une base forte dans des proportions semblables.

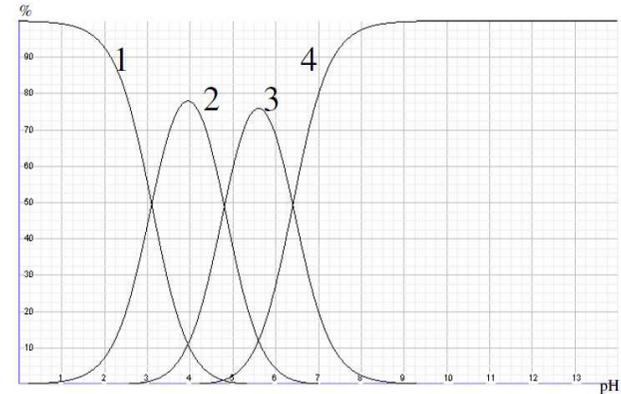
Exercice 1 : Diagramme de prédominance d'un acide aminé

Les acides α -aminés ont pour formule générale $\text{R} - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$. On constate la présence d'une fonction acide carboxylique et d'une fonction amine en position α . L'acide α -aminé le plus simple est la glycine, de formule $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$. On pourra raisonner par analogie avec les couples connus : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

- Comment se comporte la glycine en milieu acide ?
- Comment se comporte la glycine en milieu basique ?
- Justifier que la glycine n'existe pas sous la forme moléculaire (= non chargée) mais sous la forme d'un diion, appelé amphion ou zwitterion en milieu aqueux neutre.
- En déduire le diagramme de prédominance des diverses formes issues de la glycine en milieu aqueux sachant que $pK_{A,1} = 2,3$ et $pK_{A,2} = 9,6$.

Exercice 2 : Diagramme de distribution de l'acide citrique

L'acide citrique de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ est un triacide noté H_3A . On donne ci-dessous son diagramme de distribution en fonction du pH . Les courbes tracées représentent le pourcentage de chacune des espèces contenant du « A » lorsque le pH varie.



- Identifier l'espèce correspondant à chacune des courbes.
- En déduire les constantes $pK_{A,i}$ et $K_{A,i}$ relatives aux trois couples mis en jeu ($i = 1, 2, 3$).
- 250,0 mL de solution ont été préparés en dissolvant 1,05 g d'acide citrique monohydraté $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Calculer la concentration apportée C et déterminer à partir de C et du diagramme la composition du mélange à $\text{pH} = 4,5$.

Exercice 3 : pH d'une solution de base faible

On considère, à 25°C , une solution aqueuse d'ammoniaque NH_3 de concentration $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Ecrire l'équation de la réaction de plus grande constante d'équilibre et calculer sa valeur.
- Déterminer la composition du système à l'équilibre.
- En déduire le pH de la solution d'ammoniaque.

Donnée : $pK_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$ à 25°C .

Exercice 4 : pH d'une solution d'ampholyte

Vous décidez de vous faire un bain de bouche avec du bicarbonate de soude, afin de soulager un début de mal de gorge. Pour cela, vous mélangez une cuillère à café de bicarbonate de soude (soit 5 mL) dans un grand verre d'eau (soit 250 mL).

1) Sachant que le bicarbonate de soude est le nom commun de l'hydrogénécarbonate de sodium, calculer la concentration molaire initiale en NaHCO_3 dans votre bain de bouche.

2) Déterminer alors la composition à l'équilibre et le pH de la solution contenue dans votre verre.

Données : Masse molaire $M(\text{NaHCO}_3) = 84 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; masse volumique $\rho(\text{NaHCO}_3) = 2,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 $pK_{A,1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$ et $pK_{A,2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$.

Exercice 5 : Mélange d'acides et de bases

Dans un litre d'eau à 298 K , on introduit 0,15 mol de chlorure d'hydrogène HCl , 0,10 mol d'hydrogénosulfure de sodium NaHS et 0,15 mol d'acétate de sodium CH_3COONa , noté de manière abrégée AcONa . Déterminer la composition du système à l'équilibre chimique et le pH de la solution.

Données à 298 K : $pK_{A,1}(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,0$; $pK_{A,2}(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 13,0$; $pK_{A,3}(\text{AcOH}/\text{AcO}^-) = 4,8$.

Exercice 6 : Vitamine C

La vitamine C, également appelée acide ascorbique, est un diacide noté AscH_2 .

- 1) Donner les couples acido-basiques de l'acide ascorbique associés à chaque pK_A . Quel adjectif permet de qualifier l'espèce AscH^- ? Dresser le diagramme de prédominance de l'acide ascorbique.
- 2) On dissout dans l'eau un comprimé contenant $m = 500$ mg d'acide ascorbique AscH_2 dans une fiole jaugée de volume $V = 200$ mL. En justifiant les approximations réalisées, calculer le pH de la solution obtenue.
- 3) La vitamine C existe aussi en comprimé tamponné, réalisé en mélangeant de l'acide ascorbique AscH_2 et de l'ascorbate de sodium AscHNa . Un comprimé de vitamine C tamponné de masse $m = 500$ mg en principe actif (c'est-à-dire à la fois AscH_2 et AscH^-) est dissous dans $V' = 100$ mL d'eau distillée. La solution obtenue a un pH de 4,4. Déterminer la masse d'acide ascorbique et la masse d'ascorbate de sodium contenues dans ce cachet.

Données à 298 K : $pK_{A,1} = 4,1$ et $pK_{A,2} = 11,6$.

Masse molaire $M(\text{AscH}_2) = 176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice 7 : Préparation d'une solution tampon

On dispose de :

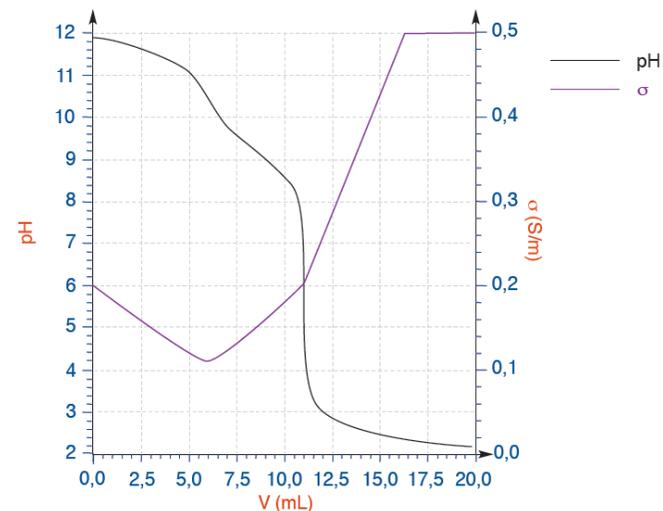
- une solution d'acide acétique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- une solution d'acétate de sodium à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- une solution de soude à $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Proposez 3 méthodes pour fabriquer 1 litre d'une solution tampon à pH = 4,8.

Données : $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

Exercice 8 : Titrage d'un mélange de bases

On réalise un mélange d'une solution de soude NaOH et d'ammoniaque NH_3 . Soient C_1 et C_2 les concentrations respectives de la soude et de l'ammoniaque dans le mélange. L'expérimentateur titre un volume $V_0 = 30,00$ mL de ce mélange par une solution d'acide chlorhydrique à la concentration $C_a = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Un grand volume d'eau est rajouté avant de procéder aux suivis pH-métrique et conductimétrique. Les courbes $\text{pH} = f(V_{\text{versé}})$ et $\sigma = f(V_{\text{versé}})$ sont données ci-dessous :



1. Ecrire les équations des réactions mises en jeu. Justifier que l'on trouve deux points équivalents. Dans quel ordre ces réactions se déroulent-elles ?
2. Déterminer, en justifiant, la valeur des concentrations C_1 et C_2 .
3. Justifier l'évolution de la conductivité σ de la solution contenue dans le bécher au cours de ce titrage. La réponse sera justifiée.
4. Quelle est, de la pH-métrie ou de la conductimétrie, la méthode la plus adaptée pour effectuer le suivi de ce titrage ?

Données : à 25°C $pK_A(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$

conductivités molaires ioniques à dilution infinie à 25°C :

Ion	Na^+	NH_4^+	H_3O^+	HO^-	Cl^-
λ° ($\text{mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	5,00	7,35	35,0	19,8	7,63

Exercice 9 : Régulation du pH sanguin

Le sang est assimilé à une solution aqueuse ionique dont le pH, voisin de 7,4, est quasiment constant et ne peut subir que de très faibles variations. La régulation de ce pH vient du couple H_2CO_3/HCO_3^- dont les deux espèces sont présentes dans le sang.

Données à 37 °C, température de l'exercice :

$$pK_A(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6,1 ; pK_A(CH_3CHOHCOOH/CH_3CHOHCOO^-) = 3,9$$

1. Quelle est la valeur du rapport $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ dans le sang ?
2. Qu'est-ce qu'une solution tampon ? Proposer deux méthodes de fabrication d'une telle solution.

Dans certains cas, après des efforts physiques intenses, des crampes apparaissent. Il se forme alors dans les muscles de l'acide lactique ($CH_3CHOHCOOH$) qui est transféré dans le sang. L'acide lactique sera noté AH et le couple acido-basique associé AH/A⁻.

3. Ecrire l'équation de la réaction acido-basique qui se déroule dans le sang en présence d'acide lactique.
4. Dans le sang, avant l'effort musculaire, les concentrations des différentes espèces sont les suivantes : $[HCO_3^-] = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $[H_2CO_3] = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. Dans un volume de 100 mL de sang apparaît alors $3,0 \cdot 10^{-4}$ mol d'acide lactique. Déterminer la composition de cet échantillon de sang après l'effort et en déduire son pH. Conclure.
5. Afin d'éviter cette variation du pH sanguin, l'hémoglobine (notée Hb), ainsi que le phénomène de respiration, interviennent pour éliminer l'excès de dioxyde de carbone dissous. Les échanges entre les gaz dissous dans le sang peuvent être modélisés par la réaction d'équation $HbO_2(aq) + CO_2(aq) = HbCO_2(aq) + O_2(aq)$. Expliquer comment la respiration permet de maintenir constante la valeur du pH sanguin.