

TD23 : Réactions acide-base

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

- ▷ Reconnaître une réaction acide-base à partir de son équation : TLB2,4
- ▷ Extraire de ressources disponibles les données thermodynamiques pertinentes pour prévoir qualitativement l'état final d'un système en solution aqueuse ou interpréter des observations expérimentales : TLB3,6,8, ex1,2
- ▷ Retrouver les valeurs de constantes thermodynamiques d'équilibre par lecture de courbes de distribution et de diagrammes de prédominance : TLB3,5,10, ex1
- ▷ Utiliser le diagramme de prédominance pour prévoir les espèces incompatibles ou la nature des espèces majoritaires : TLB3,7,9,10, ex1
- ▷ Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre pour une équation de réaction, combinaison linéaire d'équations dont les constantes thermodynamiques d'équilibre sont connues : TLB4,7,9,11
- ▷ Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique : TLB8,10, ex1

1 Questions de cours

QC1 : Acide fort ou faible ; base forte ou faible. Exemples.

QC2 : Constante d'acidité.

QC3 : Autoprotolyse de l'eau.

2 Tester les bases

TLB1 : La soude (CCS24)

1. Donner le nom commun de l'espèce solide Na(OH).
2. Préciser sa nature du point de vue acido-basique (acide ou base, fort ou faible).
3. Calculer la valeur du pH de la solution obtenue par dissolution totale d'une masse $m = 2,0$ g de Na(OH) dans un volume $V = 3,0$ L d'eau.

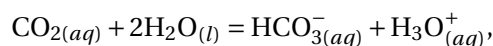
Données :

Masse molaire de Na(OH) : $M(\text{Na(OH)}) = 40,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;

Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 10^{-14}$.

TLB2 : pH de l'eau gazéifiée (d'après CCINP24)

Le dioxyde de carbone dissous dans l'eau pure donne lieu à l'équilibre suivant, à 298 K :



dont la constante d'équilibre thermodynamique K_2° vaut $10^{-6,4}$ à 298K.

1. Justifier qu'il s'agit d'une réaction de type acide-base.
2. En considérant que la concentration en dioxyde de carbone dissous $\text{CO}_{2(aq)}$ de l'eau gazéifiée est égale à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, déterminer le pH de la solution.

TLB3 : Autour de l'ion hydrogénocarbonate (CCINP21)

1. Donner les configurations électroniques des atomes d'hydrogène H ($Z = 1$), de carbone C ($Z = 6$) et d'oxygène O ($Z = 8$) dans leur état fondamental et préciser le nombre d'électrons de valence de chaque atome.
2. L'ion hydrogénocarbonate a pour formule chimique HCO_3^- . Établir la représentation de Lewis de l'ion hydrogénocarbonate.

L'ion hydrogénocarbonate appartient aux couples acido-basiques suivants :

▷ $\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}/\text{HCO}_3^-(aq)$ auquel on associe la constante d'acidité K_{A1} à 298K ($\text{H}_2\text{CO}_{3(aq)}$, appelé acide carbonique, représente le mélange CO_2 , H_2O) ;

▷ $\text{HCO}_3^-(aq)/\text{CO}_3^{2-}(aq)$ auquel on associe la constante d'acidité K_{A2} à 298K.

3. Donner l'expression de la constante d'acidité K_A associée à un couple acido-basique $\text{AH}(aq)/\text{A}^-(aq)$. En déduire le lien entre $\text{p}K_A = -\log(K_A)$ et le pH.

On fournit le diagramme de distribution de l'acide carbonique sur la figure ci-dessous.

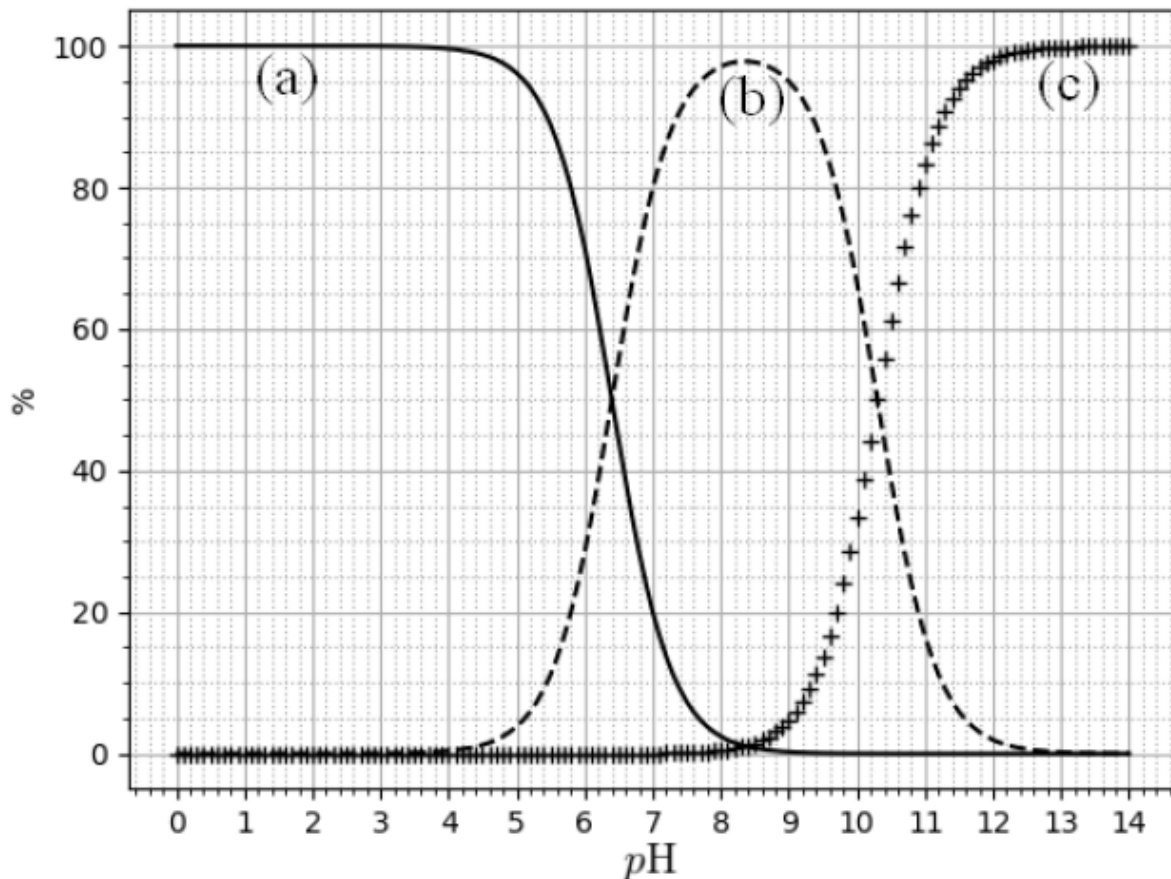


FIGURE 1 – Diagramme de distribution de l'acide carbonique

4. En expliquant votre démarche, attribuer chaque courbe de distribution ((a), (b) et (c)) à une espèce chimique (H_2CO_3 , HCO_3^- ou CO_3^{2-}).

5. À l'aide du diagramme de distribution, déterminer les valeurs de $\text{p}K_{A1}$ et $\text{p}K_{A2}$ en justifiant votre réponse.

6. Quelle est l'espèce majoritaire pour $7,4 < \text{pH} < 9,3$?

TLB4 : Ion ammonium (CCS24)

1. Comment se nomme la base conjuguée de l'ion NH_4^+ ? Écrire l'équation de la réaction qui modélise l'action de l'ion NH_4^+ sur l'eau. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de cette réaction.

2. Calculer la valeur de la constante d'équilibre de la réaction de NH_4^+ avec HO^- . Proposer un adjectif pour qualifier la transformation chimique correspondante.

Données :

- ▷ pK_a du couple NH_4^+/NH_3 : $pK_a = 9,2$;
- ▷ Produit ionique de l'eau à $25^\circ C$: $K_e = 10^{-14}$.

TLB5 : L'acide sulfurique (CCS24)

L'acide sulfurique est un diacide. On donne le diagramme de prédominance de ses différentes formes acido-basiques.

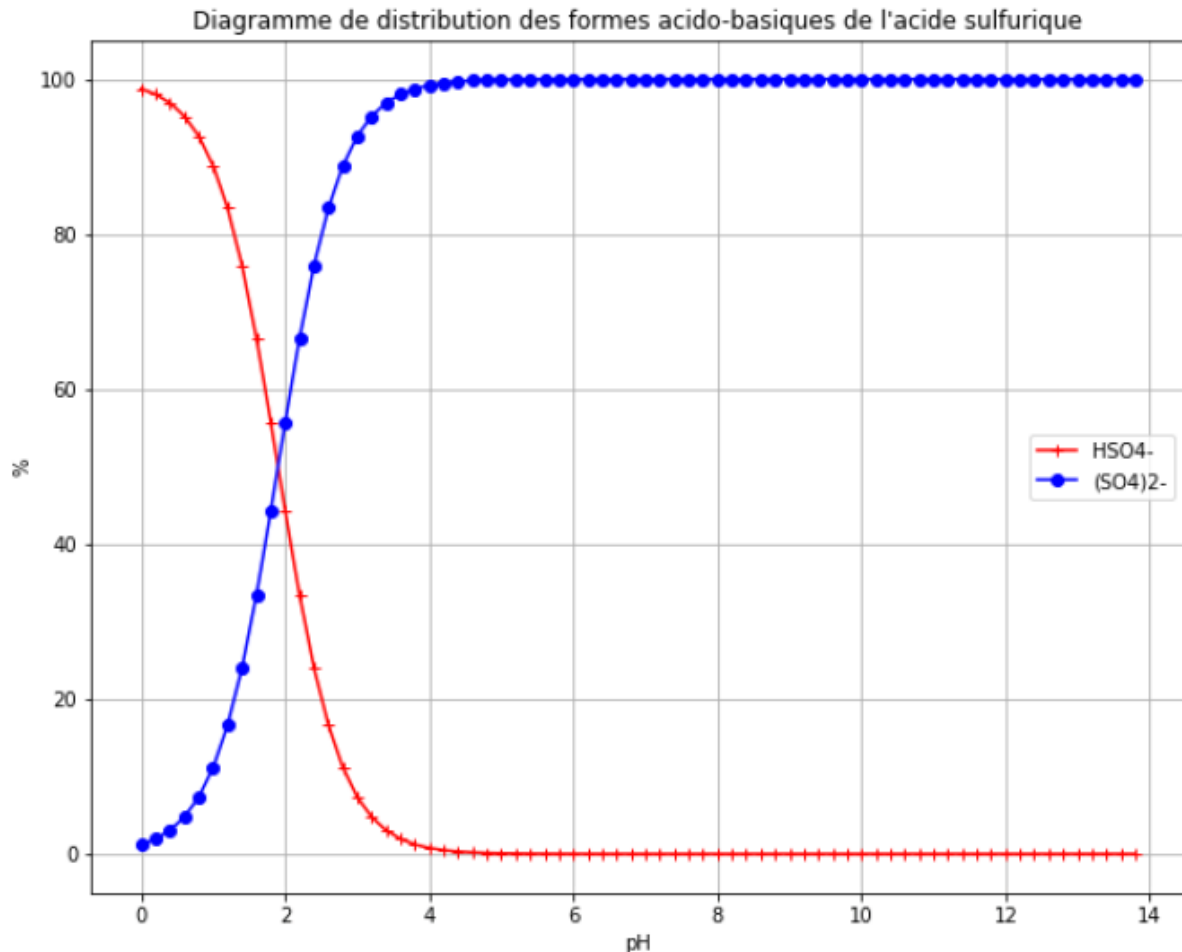


FIGURE 2 – Diagramme de distribution des différentes formes acido-basiques de l'acide sulfurique

1. Interpréter le fait que la forme H_2SO_4 ne figure pas sur ce diagramme.
2. Dédurre de ce diagramme le pK_a du couple HSO_4^-/SO_4^{2-} . Justifier clairement le raisonnement en écrivant notamment l'équation de la réaction associée à la constante d'acidité de ce couple.

TLB6 : Régulation du pH de l'eau d'une piscine (CCINP17)

La régulation du pH est essentielle dans le traitement de l'eau des piscines.

En s'assurant que le pH de l'eau est proche de 7,4 (valeur du pH du liquide lacrymal), il est notamment possible de réduire la sensation de picotement des yeux. Un écart de 0,2 par rapport à cette valeur est acceptable.

On réalise un contrôle de pH de l'eau de la piscine. On mesure la valeur $pH = 8,2$.

On dispose de deux produits en granulés pour piscines appelés pH-plus, pour augmenter le pH de l'eau et pH-moins, pour diminuer le pH de l'eau.

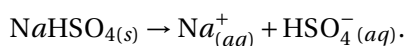
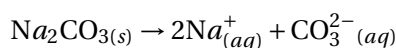
Malheureusement, l'étiquette des produits n'est plus totalement lisible (figure ci-dessous).



FIGURE 3 – Etiquettes des produits

1. Donner la signification du pictogramme situé sur l'étiquette de gauche (granulés de Na_2CO_3) et en déduire les précautions à prendre lors de l'utilisation du produit.

On donne les équations de dissolution des composés ioniques Na_2CO_3 et NaHSO_4 :



2. En justifiant précisément la réponse, déterminer le produit à utiliser pour retrouver un pH optimal et en déduire les espèces chimiques présentes dans les granulés « pH-moins » et « pH-plus ».

Donnée :

Couples acido-basiques : $\text{HSO}_4^-(aq)/\text{SO}_4^{2-}(aq)$; $\text{H}_3\text{O}_{(aq)}^+/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$; $\text{HCO}_3^-(aq)/\text{CO}_3^{2-}(aq)$.

TLB7 : Diagrammes de prédominance

1. Tracer un diagramme de prédominance pour le couple $\text{HCOOH}_{(aq)}/\text{HCOO}^-_{(aq)}$.
2. Tracer un diagramme de prédominance pour le couple $\text{HClO}_{(aq)}/\text{ClO}^-_{(aq)}$.
3. Écrire l'équation de la réaction entre l'ion méthanoate $\text{HCOO}^-_{(aq)}$ et l'acide hypochloreux $\text{HClO}_{(aq)}$. Calculer la constante thermodynamique de cet équilibre. Commenter au regard des diagrammes de prédominance.
4. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque $\text{HCOOH}_{(aq)}$ et les ions hypochloreux $\text{ClO}^-_{(aq)}$. Calculer la constante thermodynamique de cet équilibre. Commenter au regard des diagrammes de prédominance.

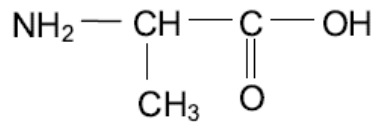
Données :

- > $\text{p}K_a(\text{HCOOH}_{(aq)}/\text{HCOO}^-_{(aq)}) = 3,8$;
- > $\text{p}K_a(\text{HClO}_{(aq)}/\text{ClO}^-_{(aq)}) = 7,5$.

TLB8 : Point isoélectrique de l'alanine

Un **acide aminé** est une espèce chimique contenant une fonction amine et une fonction acide carboxylique. Ces deux fonctions réagissent spontanément pour conduire à une forme doublement chargée de l'acide aminée, appelée **zwitterion**.

1. Écrire la formule semi-développée du zwitterion associé à l'alanine représentée ci-dessous.

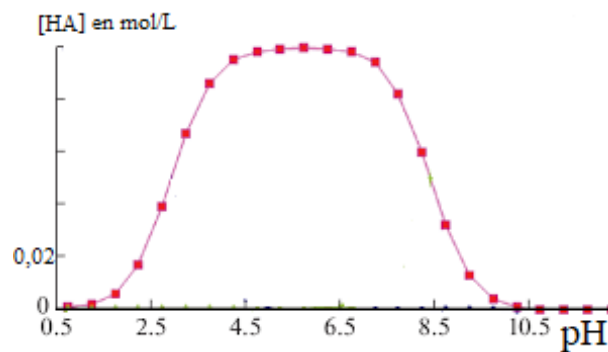


2. Représenter l'acide conjugué du zwitterion, puis sa base conjuguée.
3. On donne les pK_A de l'alanine : $\text{pK}_{A,1} = 2,4$ et $\text{pK}_{A,2} = 9,8$. Placer les différentes espèces sur un diagramme de prédominance.

Le point isoélectrique d'un acide aminé, noté pH_i , est la valeur du pH d'une solution dans laquelle les charges positives et négatives portées par les différentes espèces dissoutes de l'acide aminé se compensent. Au point isoélectrique, la concentration du zwitterion est maximale.

4. Soit une solution d'alanine de concentration C_t . Exprimer la concentration C_t en fonction de $K_{A,1}$, $K_{A,2}$, la concentration du zwitterion notée $[\text{HA}]$, et celle des ions H_3O^+ .

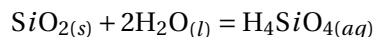
On donne ci-dessous la courbe $[\text{HA}] = f(\text{pH})$ obtenue pour une concentration $C_t = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



5. Déterminer graphiquement une valeur approchée du pH_i de l'alanine.
6. Retrouver cette valeur par le calcul.

TLB9 : propriétés acido-basiques de la silice

La silice pure $\text{SiO}_{2(s)}$ se dissout dans l'eau selon l'équilibre suivant :



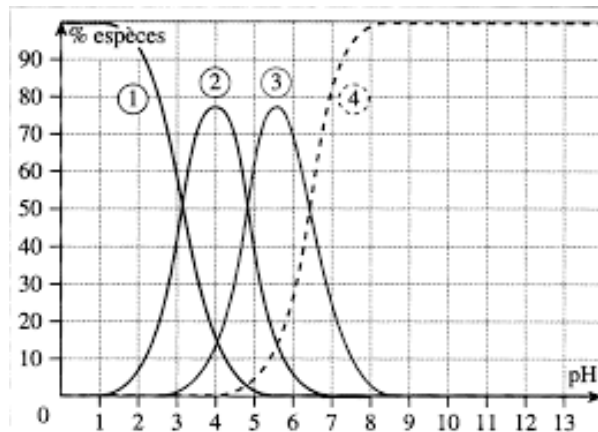
dont la constante thermodynamique d'équilibre vaut $K = 10^{-2,7}$.

La forme dissoute de la silice $\text{H}_4\text{SiO}_{4(aq)}$ est associée aux constantes d'acidité successives : $K_{a,1} = 10^{-9,5}$ et $K_{a,2} = 10^{-12,6}$.

1. Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques de la silice dissoute.
2. Sachant que le pH des eaux naturelles est généralement compris entre 7 et 8, quelle est la forme prédominante en solution de la silice ?
3. Pour une eau dont le pH est compris entre 10 et 12, écrire l'équation bilan de la dissolution de la silice en milieu basique. Calculer la constante K'_1 de cet équilibre en fonction de K , $K_{a,1}$ et K_e .
4. Pour une eau dont le pH est compris entre 13 et 14, écrire l'équation bilan de dissolution de la silice (en milieu basique). Calculer la constante K'_2 de cet équilibre en fonction de K , $K_{a,1}$, $K_{a,2}$ et K_e .

TLB10 : Diagramme de distribution

L'acide citrique $C_6H_8O_7$ est un triacide que l'on notera H_3A . On donne ci-dessous le diagramme de distribution des espèces acido-basiques dérivées de l'acide citrique.



1. Identifier chacune des courbes.
2. Déterminer les pK_a des trois couples mis en jeu.

On dissout 1,05 g d'acide citrique monohydraté $(C_6H_8O_7, H_2O)_{(s)}$ dans 250 mL de solution tampon à $pH = 4,5$.

3. Déterminer, en utilisant le diagramme de distribution, la composition du mélange (en moles).

Donnée : $M_{C_6H_8O_7, H_2O} = 210 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

TLB11 : combinaison linéaire d'équations de réaction

Si des réactions \mathcal{R}_i ont pour constante thermodynamique d'équilibre K_i° , alors \mathcal{R} , combinaison linéaire des \mathcal{R}_i telle que $\mathcal{R} = \sum_i \alpha_i \mathcal{R}_i$, a pour constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ = \prod_i (K_i^\circ)^{\alpha_i}$.

1. $Ag_{(aq)}^+ + CN_{(aq)}^- = Ag(CN)_{(s)}$ a pour constante thermodynamique d'équilibre $K_1^\circ = 10^{15,9}$ et $Ag(CN)_{(s)} + CN_{(aq)}^- = [Ag(CN)_2]_{(aq)}^-$ a pour constante thermodynamique d'équilibre $K_2^\circ = 10^{5,1}$.

La complexation des ions argent (I) par les ions cyanure a pour équation $Ag_{(aq)}^+ + 2CN_{(aq)}^- = [Ag(CN)_2]_{(aq)}^-$, de constante thermodynamique d'équilibre K_3° .

Calculer K_3° .

2. $3I_{2(aq)} + 9H_2O_{(l)} = 5I_{(aq)}^- + IO_3^-(aq) + 6H_3O_{(aq)}^+$ a pour constante thermodynamique d'équilibre $K_4^\circ = 10^{-55}$. $2H_2O_{(l)} = HO_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$ a pour constante thermodynamique d'équilibre $K_5^\circ = 10^{-14}$.

La dismutation du diiode en milieu basique s'écrit :

$3I_{2(aq)} + 6HO_{(aq)}^- = 5I_{(aq)}^- + IO_3^-(aq) + 3H_2O_{(l)}$, et a pour constante thermodynamique d'équilibre K_6° .

Calculer K_6° .

3 Exercices

Exercice 1 : Autour de la vitamine C

Comme la plupart des vitamines, la vitamine C ne peut pas être produite par l'organisme alors qu'elle joue un rôle essentiel dans le métabolisme. Elle doit donc être apportée en quantité suffisante par l'alimentation. On la trouve dans de nombreux aliments (fruits et légumes, oeufs, beurre, etc).

Une carence en vitamine C est responsable du scorbut, une maladie qui provoque le déchaussement des dents, une fatigue musculaire, des hémorragies et peut entraîner la mort par épuisement.

Document 1 : Notice d'un comprimé à croquer

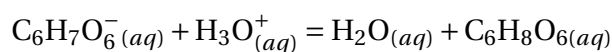
Dosage à 500 mg :

Acide ascorbique 250 mg, ascorbate de sodium 285 mg (quantité correspondante en acide ascorbique 250 mg).

Excipients : mannitol, phosphate de riboflavine (sel de sodium), aspartame, talc, stéarate de magnésium, arôme orange.

Cette formulation permet de préserver les estomacs sensibles.

Dans l'estomac a lieu une transformation qu'on peut modéliser par l'équation de réaction :



Document 2 : Dissolution du comprimé

Un comprimé de vitamine C à 500 mg est dissous dans l'eau, de manière à obtenir précisément 200 mL de solution notée S.

La solubilité de la vitamine C dans l'eau est telle qu'on peut considérer que la totalité de la vitamine C contenue dans le comprimé est dissoute dans quelques millilitres d'eau.

Il est admis que lors de la dissolution, les quantités de matière d'acide ascorbique et d'ion ascorbate n'évoluent pas. La mesure du pH de la solution S est la suivante : $\text{pH} = 4,0 \pm 0,2$.

Document 3 : Diagramme de distribution

L'acide ascorbique, ou vitamine C, a pour formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

C'est un acide faible, sa base conjuguée est l'ion ascorbate, de formule $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$. Le diagramme de distribution ci-dessous de l'acide ascorbique et de l'ion ascorbate donne les pourcentages relatifs des deux espèces en milieu aqueux en fonction du pH.

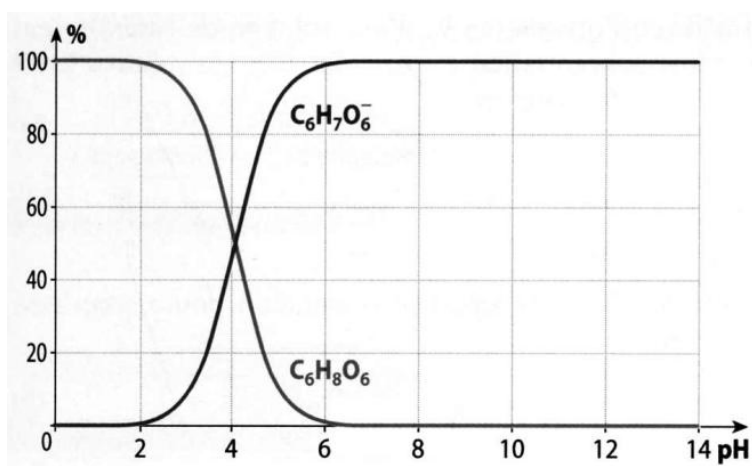


FIGURE 4 – Diagramme de distribution

Masses molaires :

$$M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = 176,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}) = 198,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

1. Ecrire la demi-équation acide-base du couple acide ascorbique/ion ascorbate et montrer que l'on peut déduire des documents que son $\text{p}K_a$ vaut 4,2.
2. Calculer la quantité $n_{\text{comprimé}}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$ d'acide ascorbique présent dans le comprimé puis la concentration $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]$ de la solution S en acide ascorbique sachant qu'elle contient autant d'acide ascorbique que le comprimé.
3. Calculer la quantité $n_{\text{comprimé}}(\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6)$ d'ascorbate de sodium présent dans le comprimé à partir de sa masse, puis la concentration $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-]$ de la solution S en ions ascorbate sachant qu'elle contient autant d'ions ascorbate que le comprimé contient d'ascorbate de sodium.
4. Calculer la valeur théorique du pH de la solution S à partir des valeurs de $\text{p}K_a$ et de concentrations précédemment obtenues. Cette valeur est-elle cohérente avec la valeur mesurée ?
5. Construire le diagramme de prédominance du couple acide ascorbique/ion ascorbate.
6. Le pH de l'estomac est d'environ 1,5. Quelle est la forme prédominante de ce couple dans l'estomac ?
7. Justifier qu'il soit indiqué que le comprimé de vitamine C soit dosé à 500 mg alors qu'il contient 250 mg de vitamine C et 285 mg d'ascorbate de sodium.

Exercice 2 : Mise en solution d'un comprimé d'aspirine

Un comprimé d'aspirine contient de l'acide acétylsalicylique, que l'on notera ici AH. On note A^- sa base conjuguée.

On dissout une certaine masse m_{AH} d'acide acétylsalicylique dans $V = 500 \text{ mL}$ d'eau afin d'obtenir une concentration en soluté apporté $C = 5,55 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

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

1. Calculer la concentration en ions oxonium $[\text{H}_3\text{O}^+]$.
2. Déterminer l'avancement final ξ_f de la réaction de l'acide acétylsalicylique avec l'eau.
3. Rappeler la définition d'un acide fort et d'un acide faible. Donner un exemple de chaque. Vous préciserez leur nom et leur formule chimique.
4. Déterminer si l'acide acétylsalicylique est fort ou faible.
5. Déterminer la constante d'acidité du couple AH/A^- .