

Transformations acido-basiques

Couples acide-base

Exercice 1 : Mesure du pKa de l'aspirine

oral CCINP PSI | 1 | 1



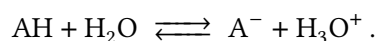
- Constante d'acidité ;
- Conductimétrie.

Cet exercice est en fait un exercice ... de bac, session 2004 ☺

1 Par définition,

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

La réaction a pour équation



Puisque $\text{pH} < 6$, les ions H_3O^+ apportés par l'autoprotolyse de l'eau sont négligeables, donc

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

2 D'après la loi de Kohlrausch,

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

d'où on déduit

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

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

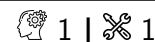
3 D'après un bilan de matière évident,

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

Le système étant à l'équilibre, d'après la loi d'action des masses,

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

4 La méthode pH-métrique fait intervenir un logarithme, qui écrase toutes les différences, alors que la méthode conductimétrique est linéaire. Autrement dit, une petite variation de pH se traduit par une variation de concentration pas si petite que ça. C'est donc **la méthode conductimétrique** qui est la plus précise.

Exercice 2 : Courbes de distribution

- ▷ Diagramme de distribution ;
- ▷ Diagramme de prédominance.

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 pK_a du couple lorsque les deux formes acide et basique coexistent en même proportion. Par lecture graphique, on en déduit

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

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 $\text{pH} = 2,5$. On lit sur les courbes qu'à ce pH les dérivés de l'acide sulfureux se trouvent 82 % sous forme de HSO_3^- et à 18 % sous forme de H_2SO_3 , d'où on déduit les concentrations,

$$[\text{HSO}_3^-] = 0,82 c_0 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{H}_2\text{SO}_3] = 0,18 c_0 = 0,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

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

- ▷ Diagramme de prédominance ;
- ▷ Répartition des formes acido-basiques.

1 Le titre massique τ de la solution est défini à partir de la masse m d'acide tartrique (sous toutes ses formes) qu'elle contient rapportée à sa masse totale m_{tot} ,

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

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 2, que le pH de la solution se trouve dans le domaine de prédominance de HT^- . Comme $\text{pH} > \text{pK}_{a1} + 1$, on en déduit que $[\text{H}_2\text{T}]$ est négligeable. En revanche, il est trop proche de la frontière avec T^{2-} pour faire la même hypothèse. Ainsi,

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

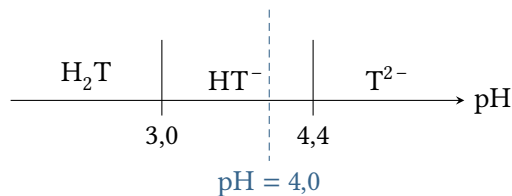


Figure 2 – Diagramme de prédominance de l'acide tartrique.

3 D'après la loi d'action des masses appliquée à l'équilibre entre HT^- et 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 H_2T et 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 : 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 là à dire qu'elle est négligeable ... disons que cela simplifie l'exercice ☺

Exercice 4 : Point isoélectrique d'un acide aminé

2 | 1



- Diagramme de prédominance ;
- Répartition des formes acido-basiques.

1 La forme neutre du groupe amine est la forme basique, prédominante pour $\text{pH} > \text{p}K_{a2} = 9,6$, alors que la forme neutre du groupe acide carboxylique est la forme acide, prédominante pour $\text{pH} < \text{p}K_{a1} = 2,4$. Il n'y a donc pas de domaine de pH pour lequel les deux formes neutres prédominent, en revanche pour $\text{p}K_{a1} < \text{pH} < \text{p}K_{a2}$ la glycine est bien sous forme d'amphion.

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

$$1 \times [\text{H}_2\text{A}^+] + 0 \times [\text{HA}^\pm] + (-1) \times [\text{A}^-] = 0 \quad \text{soit} \quad [\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-].$$

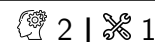
3 Exprimons chacun des deux termes à l'aide des constantes d'acidité,

$$\frac{[\text{HA}^\pm][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} = \frac{K_{a2}[\text{HA}^\pm]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{d'où} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a1}K_{a2}$$

d'où on déduit le pH isoélectrique

$$\text{pH}_I = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2}.$$

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



- 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**.
 - 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**.

- 2 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 suffisamment diluées**, ce qui se traduit en pratique par une absorbance $A \lesssim 1$.

- 3 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, $c = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$.
- 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

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

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

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

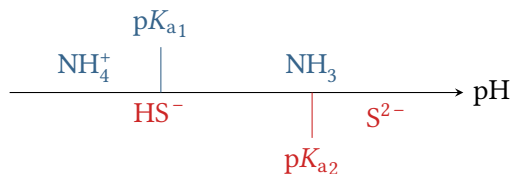


Figure 3 – Diagrammes de prédominance.

Calculs de pH

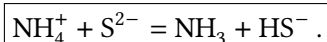
Exercice 6 : Mise en solution du sulfure d'ammonium



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

1 Voir figure 3.

2 On constate sur les diagrammes de prédominance que **les ions NH_4^+ et 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

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

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	$2c$		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 :

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

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

$$\frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} [\text{HS}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}}} = K \quad \text{d'où} \quad [\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}} [\text{HS}^-]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} K} = \frac{c}{K}$$

et ainsi

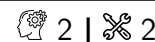
$$[\text{S}^{2-}]_{\text{éq}} = 1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

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 mieux est d'utiliser le couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ car les deux espèces sont présentes en quantité macroscopique. Comme $[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}} = [\text{NH}_3]_{\text{éq}}$ alors

$$\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \log 1 \quad \text{d'où} \quad \text{pH} = 9,2.$$

Trouver $\text{pH} < \text{pK}_{a2} - 1$ confirme que la concentration en S^{2-} est négligeable.

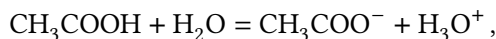
Exercice 7 : Préparation d'une solution d'acide éthanóique

► Calcul de pH.

Lorsqu'un volume V est dissout, la concentration apporté en acide éthanóique vaut

$$c = \frac{\rho V}{MV_0} \quad \text{avec} \quad \rho = d \rho_{\text{eau}} = 1,05 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La réaction de dissolution s'écrit



de constante d'équilibre $K_a \ll 1$, ce qui permet de la supposer peu déplacée.

Tableau d'avancement :

	CH_3COOH	+	H_2O	=	CH_3COO^-	+	H_3O^+
état initial	c		excès		0		0
état final	$c - x \simeq c$		excès		x		x

Loi d'action des masses :

$$\frac{x^2}{c - x} \simeq \frac{x^2}{c} \underset{\substack{\uparrow \\ \text{LAM}}}{=} K_a$$

Puisque $\text{pH} = 4$ par hypothèse, l'inconnue est c :

$$c = \frac{(10^{-\text{pH}})^2}{K_a} = 10^{-2\text{pH} + \text{p}K_a} = 6,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On trouve bien $c \gg x$, ce qui confirme la pertinence de l'hypothèse de transformation quasi-totale. On en déduit

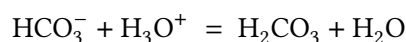
$$V = \frac{MV_0 c}{\rho} = 0,90 \text{ mL}.$$

Le volume à prélever est tellement faible que le protocole envisagé est irréaliste : il conduirait à une concentration très imprécise. Il serait nécessaire ici de préparer une solution mère plus concentrée, puis de la diluer.

Exercice 8 : Mélange d'un acide fort et d'une base faible

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

La solution d'acide chlorhydrique équivaut à une solution contenant des ions H_3O^+ à la concentration C . Lors du mélange avec la solution d'hydrogencarbonate de sodium (les ions sodium sont spectateurs), la réaction s'écrit



de constante d'équilibre $1/K_a = 10^{+\text{p}K_a} = 10^{6,35}$, 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 $C' = 10C$	$\simeq \frac{C' - C}{2}$		$= \varepsilon \ll C$		$\frac{C}{2}$		solvant
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 $C' = 10C$, d'après la relation d'Henderson appliquée au couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$,

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C' - C}{C} = \text{p}K_a + \log 9 = 7,30.$$

On vérifie bien $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll C/2 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 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.

- Si $C' = C$, d'après la LAM et par définition du pH,

$$\frac{C/2}{\varepsilon^2} = \frac{1}{K_a} \quad \text{d'où} \quad \varepsilon = \sqrt{\frac{K_a C}{2}} = 10^{-4,18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6,68 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll C,$$

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

$$\text{pH} = 4,18$$

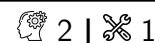
- Si $C' = C/10$, par définition du pH,

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

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

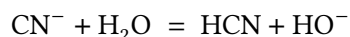
$$\frac{C/2}{\varepsilon' \times (C - C')/2} = \frac{1}{K_a} \quad \text{soit} \quad \varepsilon' = \frac{C}{C - C'} K_a = 5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll \frac{C}{2} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Exercice 9 : Mesure de pKa par conductimétrie



- Calcul d'une constante d'équilibre ;
► Conductimétrie.

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



de constante d'équilibre telle que

$$K_b = \frac{[\text{HO}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{K_a}.$$

Le tableau d'avancement de la réaction s'écrit

	CN^-	+	H_2O	=	HCN	+	HO^-
initial	c		solvant		0		0
final	$c - x$		solvant		x		x

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

$$\sigma = \lambda_{\text{HO}^-}^\circ x + \lambda_{\text{CN}^-}^\circ (c - x) + \lambda_{\text{K}^+}^\circ c \quad \text{d'où} \quad x = \frac{\sigma - (\lambda_{\text{CN}^-}^\circ + \lambda_{\text{K}^+}^\circ)c}{\lambda_{\text{HO}^-}^\circ - \lambda_{\text{CN}^-}^\circ} = 3,5 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

*** **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 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$: $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ (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

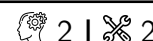
$$\text{pH} = -\log \frac{K_e}{x} = 10,5.$$

Par ailleurs, d'après la LAM,

$$\frac{x^2}{c-x} = \frac{K_e}{K_a} \quad \text{d'où} \quad \text{p}K_a = -\log \frac{K_e(c-x)}{x^2} = 9,2$$

Considérer $x \ll c$ pour simplifier l'expression du $\text{p}K_a$ pourrait être envisageable, mais avouons que ça ne simplifie pas tant que ça par rapport à l'expression exacte.

Exercice 10 : Solution tampon

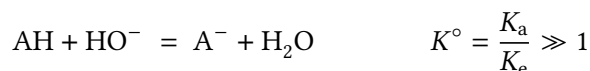


► Calculs de pH

1 D'après la relation d'Henderson, le pH initial vaut

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_A}{C_{AH}}$$

Après ajout d'ions HO^- , il y a réaction



En supposant la transformation quasi-totale dont HO^- est le réactif limitant, on obtient

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_A + c}{C_{AH} - c}.$$

2 Pour calculer la dérivée, écrivons plutôt

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \frac{1}{\ln 10} \ln(C_A + c) - \frac{1}{\ln 10} \ln(C_{AH} - c).$$

Calculons :

$$\frac{d\text{pH}}{dc} = \frac{1}{\ln 10} \frac{1}{C_A + c} + \frac{1}{\ln 10} \frac{1}{C_{AH} - c} \quad \text{d'où} \quad \tau = \ln 10 \frac{C_A C_{AH}}{C_A + C_{AH}}.$$

3 On peut réécrire

$$\tau = \ln 10 C_0 \frac{\alpha(1-\alpha)}{(1-\alpha) + \alpha} = \ln 10 C_0 \alpha(1-\alpha).$$

On a alors

$$\frac{d\tau}{d\alpha} = \ln 10 C_0 (1 - 2\alpha)$$

ce qui montre que τ passe par un maximum pour $\alpha = 1/2$ (on peut facilement voir qu'il s'agit d'un maximum en étudiant le signe de la dérivée). D'après la relation d'Henderson, le pH prend alors la valeur du $\text{p}K_a$ du couple.

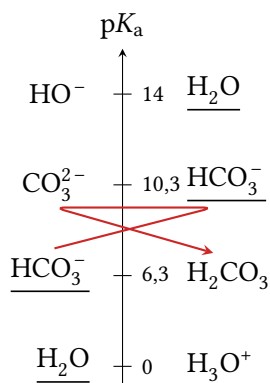
4 Le pouvoir tampon est proportionnel à C_0 , on a donc intérêt à travailler avec des solutions concentrées.

Exercice 11 : 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 HCO_3^- et devrait donc s'appeler **hydrogénocarbonate de sodium**.



2 La dissolution du bicarbonate de soude libère des ions Na^+ et HCO_3^- . La règle du gamma permet de déterminer la réaction prépondérante, qui est l'autoprotolyse de l'hydrogénocarbonate :



Avec la technique habituelle consistant à multiplier haut et bas par $[\text{H}_3\text{O}^+]$, on trouve

$$K^\circ = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-4}.$$

Trouver $K^\circ < 1$ est cohérent avec le fait que le γ soit renversé.

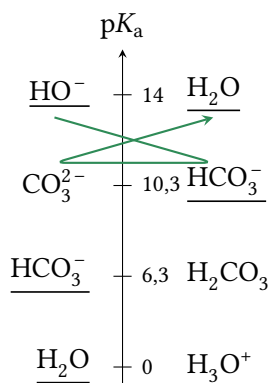
Puisque $K^\circ \ll 1$, supposons-la peu déplacée, d'avancement $x \ll c$. D'après la LAM,

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

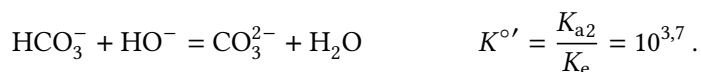
D'après la relation d'Henderson,

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{x}{c} \quad \text{d'où} \quad \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = 8,3}$$

Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, le pH de la solution ne dépend pas de la concentration apportée en bicarbonate de soude.



3 La soude NaOH apporte les ions Na^+ et HO^- . On identifie la nouvelle réaction prépondérante,



On peut la supposer quasi-totale, et puisque HO^- est le réactif limitant, alors, à l'état final

$$\begin{cases} [\text{HCO}_3^{2-}] = \frac{0,2 \text{ mol}}{100 \text{ mL}} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{0,1 \text{ mol}}{100 \text{ mL}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

Le pH de la solution vaut donc

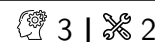
$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{1}{2} = 10,0.}$$

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

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

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

Exercice 12 : Régulation du pH sanguin

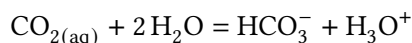


- Détermination de la réaction prépondérante ;
- Calcul de constantes d'équilibre ;
- Calcul de pH.

1 Puisque $pK_{a3} + 1 < \text{pH} < pK_{a2} - 1$, HCO_3^- est majoritaire, d'où

$$[\text{HCO}_3^-] \simeq C_{\text{tot}} = 28 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Pour déterminer les concentrations des espèces minoritaires, on utilise la LAM. D'une part, la réaction définissant la constante d'acidité du couple $\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-$ s'écrit



ce qui donne

$$\frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} = K_{a1} \quad \text{d'où} \quad [\text{CO}_{2(\text{aq})}] = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} \simeq \frac{C_{\text{tot}} \times 10^{-\text{pH}}}{10^{-pK_{a1}}} = 1,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

D'autre part,

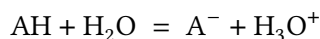
$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{a2} \quad \text{d'où} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}C_{\text{tot}}}{10^{-\text{pH}}} = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On remarque que l'approximation est peu précise, car la concentration en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ dissous n'est pas si faible devant celle en HCO_3^- . Pour un résultat plus précis, il faudrait traiter $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ et HCO_3^- de la même façon, et résoudre le système de deux équations à deux inconnues

$$\begin{cases} [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_{2(\text{aq})}] = C_{\text{tot}} \\ \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} = K_{a1} \end{cases}$$

La concentration en CO_3^{2-} reste en revanche négligeable.

2 En l'absence de système tampon, la réaction qui imposerait le pH serait celle entre l'acide lactique et l'eau,



Comme $K_{a3} = 10^{-3,9} \ll 1$, on peut la supposer peu déplacée.

	AH	+	H ₂ O	=	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
initial	$c = 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$		solvant		0		0
final	$c - x \simeq c$		solvant		x		x

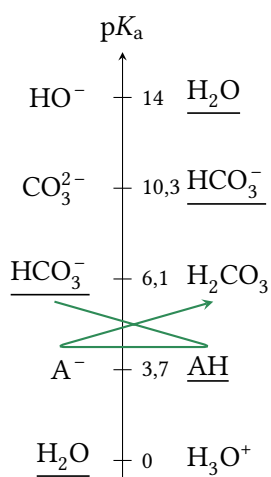
On en déduit

$$\frac{x^2}{c} = K_{a3} \quad \text{soit} \quad x = \sqrt{K_{a3}c} = 10^{-4,5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll c$$

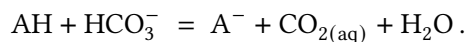
et ainsi

$$\text{pH} = 4,5.$$

La variation de pH après l'effort serait donc très conséquente, absolument pas tolérable par l'organisme.



3 La réaction prépondérante s'écrit



En raisonnant sur la LAM, on détermine sa constante d'équilibre,

$$K^\circ = \frac{[\text{A}^-][\text{CO}_{2(\text{aq})}]}{[\text{AH}][\text{HCO}_3^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a3}}{K_{a1}} = 251.$$

Bien que $K^\circ < 10^4$, le plus simple est de considérer la transformation quasi-totale : $x'_{\text{eq}} = C' = 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans ces hypothèses,

$$\begin{cases} [\text{HCO}_3^-]' = C_{\text{tot}} - C' = 26 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [\text{CO}_{2(\text{aq})}]' = [\text{CO}_{2(\text{aq})}]_0 + C' = 3,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \end{cases}$$

D'après la relation d'Henderson,

$$\text{pH}' = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]'}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]'} = 7,0.$$

La variation de pH est donc bien moindre grâce au système tampon. On vérifie par ailleurs $\text{pH} > \text{p}K_{a3} + 1$, ce qui justifie de négliger l'acide lactique AH présent dans l'état final, et donc de considérer la transformation quasi-totale.