

Transformations acido-basiques

-  Difficulté d'analyse et compréhension, initiative requise ;
-  Difficulté technique et calculatoire ;
-  Exercice classique et/ou important.

Flasher ou cliquer
pour accéder
au corrigé



Se préparer

Applications de cours

Ces applications de cours sont des briques élémentaires des raisonnements à mener dans les exercices : les maîtriser est incontournable. Elles sont toutes traitées de manière exhaustive dans le cours.

C3.1 - Calculer le pH d'une solution dans laquelle sont apportés des ions méthanolate CH_3O^- (base forte) à la concentration apportée $c = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Interpréter en termes d'effet nivelant du solvant.

C3.2 - Calculer le pH d'une solution d'acide éthanóïque de concentration apportée $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{p}K_a = 4,8$).

C3.3 - Calculer le pH d'une solution d'ammoniac de concentration apportée $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{p}K_a = 9,2$).

C3.4 - Posons $c = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{p}K_{a1}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ et $\text{p}K_{a2}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$. On mélange un volume V d'une solution d'acide éthanóïque CH_3COOH de concentration $6c$ avec le même volume d'une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $2c$.

- (a) Identifier la réaction (sous-entendue prépondérante) qui a lieu et calculer sa constante d'équilibre.
- (b) Identifier les espèces prédominantes à l'état final en s'appuyant sur des diagrammes.
- (c) Calculer le pH du mélange.

Couples acide-base

Exercice 1 : Mesure du $\text{p}K_a$ de l'aspirine

oral CCINP PSI |  1 |  1



- Constante d'acidité ;
- Conductimétrie.

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 $C = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1 - On mesure le pH de la solution : $\text{pH} = 2,9$. Déterminer l'avancement final x_{final} .

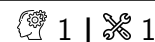
2 - On mesure la conductivité de la solution : $\sigma = 44 \text{ mS}$. Recalculer x_{final} .

3 - En déduire les concentrations molaires des espèces à l'équilibre et la constante d'acidité K_a du couple AH/A^- .

4 - Laquelle des deux méthodes est la plus précise ?

Données : conductivités molaires ioniques à 298 K

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

Exercice 2 : Courbes de distribution

- Diagramme de distribution ;
- Diagramme de prédominance.

Les courbes de distribution des formes acido-basiques du diacide sulfureux H_2SO_3 sont représentées figure 1.

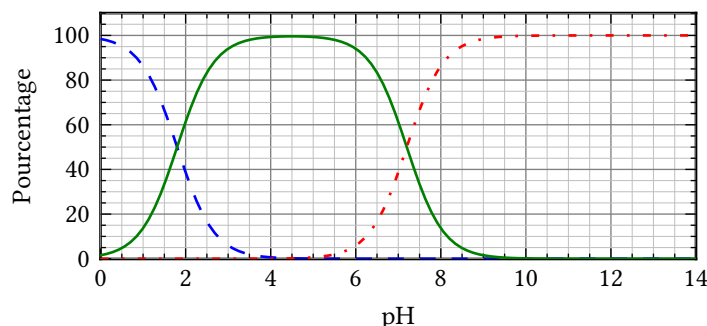
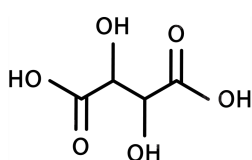


Figure 1 – Diagramme de distribution de l'acide sulfureux.

- 1 - Attribuer les courbes aux différentes formes acido-basiques en justifiant.
- 2 - Déterminer les pK_a des couples successifs du diacide sulfureux.
- 3 - Construire le diagramme de prédominance associé.
- 4 - On considère une solution de $\text{pH} = 2,5$ telle que la concentration totale en espèces soufrées soit égale à $c_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Déterminer les concentrations des différentes formes par lecture des courbes de distribution.

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

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

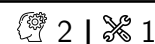


L'acide tartrique, noté symboliquement H_2T , est un diacide fréquemment rencontré dans des denrées alimentaires d'origine végétale. On considère une solution alimentaire contenant 7,5 % en masse d'acide tartrique, en équilibre chimique sous ses différentes formes acido-basiques. Le pH de la solution est égal à 4,0. On approxime la masse volumique de la solution à celle de l'eau.

Données :

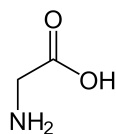
- $\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{T}/\text{HT}^-) = 3,0$ et $\text{pK}_{a2}(\text{HT}^-/\text{T}^{2-}) = 4,4$;
- Masse molaire $M = 150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- 1 - Calculer la concentration molaire totale C en acide tartrique de la solution.
- 2 - Construire le diagramme de prédominance de l'acide tartrique. En déduire que l'on peut approximer $C \approx [\text{HT}^-] + [\text{T}^{2-}]$ dans la solution étudiée.
- 3 - Calculer la concentration molaire des différentes formes acido-basiques.

Exercice 4 : Point isoélectrique d'un acide aminé

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

Les acides aminés, au nombre de vingt chez les êtres vivants, sont les unités de base des protéines. Ils participent à la formation des tissus, aux réactions enzymatiques et au transport des molécules, certains jouant aussi le rôle de neurotransmetteurs. On les trouve dans la viande, le poisson, les œufs, les produits laitiers, les légumineuses et certaines céréales, et certains peuvent être synthétisés par l'organisme.



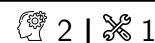
Cet exercice s'intéresse au plus simple d'entre eux, la glycine, dont la structure est représentée ci-contre. Ses propriétés acido-basiques viennent de ses fonctions acide carboxylique (couple noté $R\text{-COOH}/R\text{-COO}^-$, $pK_a = 2,4$) et amine (couple noté $R'\text{-NH}_3^+/R'\text{-NH}_2$, $pK_a = 9,6$).

1 - Montrer que la glycine¹, ne peut exister sous forme moléculaire, mais seulement sous forme d'un amphion, c'est-à-dire d'un ion neutre portant une double charge $\oplus$ et $\ominus$.

Le point isoélectrique d'un acide aminé est la valeur du pH pour laquelle la charge totale portée par l'acide aminé en équilibre sous toutes ses formes acido-basiques est nulle. À ce pH, la solubilité de l'acide aminé est minimale, ce qui influence la structure des protéines. On note les différentes formes de la glycine H_2A^+ , $HA^\pm$ et A^- .

2 - Donner une relation entre les différentes concentrations au point isoélectrique.

3 - En déduire le pH correspondant.

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

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

Un indicateur coloré est un couple acide-base dont les deux formes présentent des couleurs différentes et bien visibles. La solution dans laquelle est placé l'indicateur change de donc de couleur en fonction du pH. On s'intéresse ici au bleu de bromothymol, noté symboliquement HIn/In^- .

1 - À partir du spectre d'absorption de la forme acide du bleu de bromothymol, on détermine la longueur d'onde correspondant à son maximum d'absorption $\lambda_1 = 430$ nm. On détermine de même la longueur d'onde $\lambda_2 = 620$ nm correspondant au maximum d'absorption de la forme basique In^- . Quelle est la couleur d'une solution contenant uniquement HIn ? d'une solution contenant uniquement In^- ? d'une solution de BBT dans sa zone de virage ?

2 - Rappeler la loi de Beer-Lambert en précisant la signification des différents termes. Quelles sont les conditions pratiques de validité de cette loi ?

On mesure l'absorbance pour la longueur d'onde λ_1 de trois solutions contenant du BBT à une même concentration totale c :

- ▷ en milieu fortement acide on mesure $A_1 = 0,196$;
- ▷ en milieu fortement basique on mesure $A_2 = 0,076$;
- ▷ pour une solution S à $pH = 7,1$ on mesure $A_S = 0,140$.

3 - Montrer que le rapport des concentrations en forme acide et basique dans la solution S peut s'écrire

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

4 - En déduire la valeur du pK_a du couple HIn/In^- .

1. C'est en fait une propriété commune à tous les acides aminés.

Calculs de pH

Exercice 6 : Mise en solution du sulfure d'ammonium

1 | 1 |



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

On introduit $n = 1,0$ mmol 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.

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

- 1 - Représenter le diagramme de prédominance des deux couples.
- 2 - Écrire l'équation de la réaction qui a lieu après dissolution du solide et calculer sa constante d'équilibre.
- 3 - Calculer alors les concentrations de toutes les espèces en solution.
- 4 - Déterminer le pH de la solution.

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

2 | 2



- Calcul de pH.

On prépare une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH par dissolution d'un volume V d'acide pur à l'état liquide dans une fiole jaugée de volume $V_0 = 250$ mL, complétée d'eau distillée.

Question : déterminer le volume V à dissoudre pour que la solution ait un pH égal à 3.

Données :

- densité de l'acide éthanoïque pur : 1,05 ;
- masse molaire de l'acide éthanoïque : $60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

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

1 | 2 |

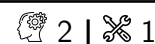


- Calcul d'une constante d'équilibre ;
- Calcul de pH.

On mélange un volume V d'acide chlorhydrique de concentration $C = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec le même volume d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à la concentration C' .

Question : Calculer le pH du mélange pour $C' = 10 C$, $C' = C$ et $C' = C/10$.

Donnée : $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,35$.

Exercice 9 : Mesure de pKa par conductimétrie

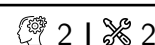
- Calcul d'une constante d'équilibre ;
- Conductimétrie.

Le cyanure de potassium (K^+, CN^-) est un composé cristallin incolore d'apparence semblable au sucre et très soluble dans l'eau. Très toxique, le KCN a une odeur d'amande. C'est une des seules substances qui forme des composés solubles de l'or dans l'eau et ainsi est utilisé en bijouterie pour exécuter des dorures. Une solution de cyanure de potassium de concentration $c = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ a une conductivité $\sigma = 0,125 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Question : déterminer le pH de la solution et le pK_a du couple HCN/CN^- .

Données : conductivités ioniques standard à 298 K

Ion	H_3O^+	HO^-	CN^-	K^+
$\lambda^\circ (\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$	35,0	19,8	7,8	7,3

Exercice 10 : Solution tampon

- Calculs de pH

Une solution tampon est une solution dont le pH reste stable par ajout modéré d'un acide, d'une base ou par faible dilution. On s'intéresse ici à la réalisation d'une telle solution à partir d'un couple quelconque AH/A^- ($2 < pK_a < 12$ dans les cas usuels). Les formes acide et basique sont initialement présentes en concentration C_{AH} et C_A , puis on ajoute sans variation de volume une base forte en concentration apportée $c \ll C_{AH}, C_A$.

1 - Exprimer le pH initial et le pH final.

La robustesse du pH de la solution vis-à-vis de différentes perturbations est quantifiée par le 2 pouvoir tampon τ . Pour l'ajout de base forte envisagé ici, il est défini par

$$\frac{1}{\tau} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{dpH}{dc}.$$

Ainsi, le pouvoir tampon est élevé lorsque l'ajout de base modifie peu le pH de la solution.

2 - Calculer le pouvoir tampon du mélange.

3 - On pose $C_0 = C_A + C_{AH}$ la concentration totale en tampon, et $\alpha = C_{AH}/C_0$ la proportion d'acide. Déterminer la valeur de α qui maximise le pouvoir tampon. À quel pH le milieu est-il alors maintenu ?

4 - Les concentrations d'une bonne solution tampon doivent-elles être choisies faibles ou élevées ?

Exercice 11 : Bicarbonate de soude

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

Comme son nom ne l'indique pas, le bicarbonate de soude est un solide de formule chimique $NaHCO_3$ très soluble dans l'eau.

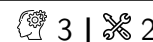
Données : $pK_{a1}(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6,3$, $pK_{a2}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$.

1 - Comment le bicarbonate de soude devrait-il se nommer ?

2 - Calculer le pH d'une solution de bicarbonate de soude de concentration c .

3 - On fabrique 100 mL de liquide-vaisselle maison en dissolvant 0,3 mol de bicarbonate de soude et 0,1 mol de soude dans de l'eau distillée. Calculer le pH de la solution obtenue.

2. Ou plutôt les pouvoirs tampons, vis-à-vis de l'ajout d'acide, de base et de la dilution.

Exercice 12 : Régulation du pH sanguin

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

Pour permettre le bon fonctionnement de l'organisme, le pH du sang doit être maintenu autour de 7,4 : un excès d'ions H_3O^+ conduit par exemple à des crampes s'il est élevé et temporaire, ou des inflammations s'il est modéré mais chronique. La régulation du pH sanguin est permise par le rôle tampon joué par les espèces carbonatées : le dioxyde de carbone dissous $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- et l'ion carbonate CO_3^{2-} . Le concentration totale du sang en espèces carbonatées est de $28 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données : à 37°C ,

$$\text{p}K_{\text{a}1}(\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-) = 6,1 \quad \text{p}K_{\text{a}2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3 \quad \text{p}K_{\text{a}3}(\text{AH}/\text{A}^-) = 3,7$$

- 1 - Calculer les concentrations normales du sang pour chaque espèce carbonatée.
- 2 - Lors d'un effort, l'organisme libère de l'acide lactique noté AH : on considère une concentration apportée $C' = 2,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculer le pH qu'aurait le sang après l'effort en l'absence de système tampon, c'est-à-dire s'il se comportait comme de l'eau pure du point de vue acido-basique. Commenter.
- 3 - Calculer le pH du sang en tenant compte du système tampon.