



## TD CH7 – RÉACTIONS ACIDO-BASIQUES

D.Malka – MPSI 2017-2018 – Lycée Saint-Exupéry

### CH1 – Autour de l'acide tartrique

L'acide tartrique est un diacide qu'on notera formellement  $H_2T$ . En cédant respectivement un et deux protons, il devient l'ion hydrogénéotartrate  $HT^-$  puis l'ion tartrate  $T^{2-}$ . Le graphe fig.1 a été obtenu par mise en solution de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol d'acide tartrique dans 10,0 mL d'eau puis ajout progressif d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

1. Montrer que la première acidité de l'acide tartrique est faible.
2. Déterminer les  $pK_a$  des couples  $H_2T/HT^-$  et  $HT^-/T^{2-}$ .
3. Représenter le diagramme de prédominance relatif à l'acide tartrique.
4. Expliquer pourquoi l'ion hydrogénéotartrate  $HT^-$  est susceptible de réagir avec lui même. Ecrire l'équation de la réaction et calculer la constante de cet équilibre. Commenter.

### CH2 – Prévion d'une réaction acido-basique

On introduit 1,0 mmol de sulfure d'ammonium  $(NH_4)_2S$  dans 100 mL d'eau. Le sulfure d'ammonium se dissocie totalement dans l'eau en ion  $NH_4^+$  et  $S^{2-}$ . On donne  $pK_a(NH_4^+/NH_3) = pK_{a1} = 9,2$ ,  $pK_a(HS^-/S^{2-}) = pK_{a2} = 12,9$  et  $pK_a(H_2S/HS^-) = pK_{a2} = 7,0$ .

1. Montrer que l'ion ammonium  $NH_4^+$  et l'ion sulfure  $S^{2-}$  sont incompatibles en solution.
2. Écrire l'équation de réaction entre ces deux ions.
3. Calculer la constante d'équilibre de cette réaction. Conclure.
4. En admettant que cette dernière réaction est la réaction prépondérante du système, déterminer les concentrations de toutes les espèces en solution puis le  $pH$  à l'équilibre. Commenter.

### CH3 – Titrage d'une amine

On cherche à déterminer la formule brute d'une amine  $C_nH_{2n+1}NH_2$ . Pour cela, on dissout une masse  $m = 0,146$  g dans 100 mL d'eau, et on dose la solution obtenue par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire  $c_A = 2,5 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . La courbe de titrage est représentée fig.2 où  $V$  est le volume de solution titrante versée.

Masses molaires :  $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_C = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_N = 14,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Proposer l'équation de la réaction de titrage. Que doit vérifier cette réaction ?
2. Déterminer la quantité de matière de l'amine et en déduire sa formule brute.
3. Evaluer, sous certaines hypothèses, le  $pK_a$  de l'amine. Montrer alors que la réaction de titrage était bien quantitative.

### CH4 – Titrage de l'acide orthophosphorique

L'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  est un triacide dont les  $pK_A$  successifs ont pour valeurs :  $pK_{A1} = 2,1$ ,  $pK_{A2} = 7,2$ ,  $pK_{A3} = 12,7$ . Pour titrer un volume  $v_0 = 20,0$  mL d'une solution d'acide phosphorique on utilise de la soude de concentration  $c_1 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

1. Etablir le diagramme de prédominance de  $H_3PO_4$ .
2. Interpréter et commenter la courbe fig.3. On écrira les équations des réactions de titrage.
3. Définir l'équivalence d'un titrage.
4. Déterminer la concentration en acide orthophosphorique de la solution.
5. Un logiciel de simulation permet de tracer l'évolution des espèces  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  et  $PO_4^{3-}$  au cours du titrage fig.4. Identifier les courbes et commenter.

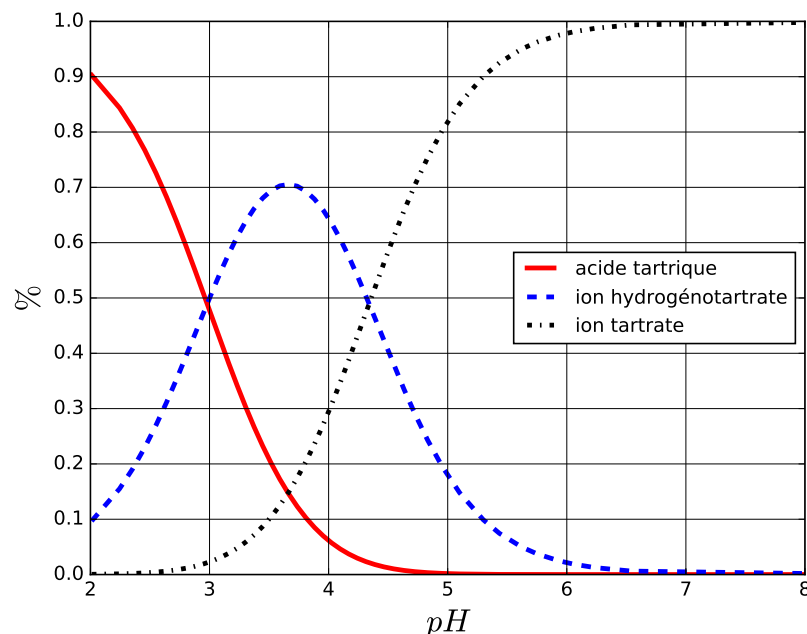


FIGURE 1 – Concentrations relatives de l'acide tartrique, l'ion hydrogénéotartrate et de l'ion tartrate en fonction du pH

## CH5 – Crampes et acide lactique

Dans cette exercice, on explique de façon simplifié l'origine des crampes musculaires. Les crampes résultent d'une accumulation importante d'acide lactique  $CH_3CHOHCOOH$  dans le sang.

Le  $pH$  du sang est principalement imposé, sur des temps courts, par le couple  $H_2CO_3/HCO_3^-$  (où  $H_2CO_3$  est le dioxyde de carbone dissout dans le sang  $CO_2(aq)$ ). Au repos, les concentrations en  $CO_2(aq)$  et ions hydrogénéocarbonate  $HCO_3^-$  sont respectivement de  $2,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $22 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Données :

—  $H_2CO_3/HCO_3^-$  :  $Ka_1 = 4,0 \times 10^{-7}$ .

—  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$  :  $Ka_2 = 5,0 \times 10^{-11}$ .

—  $CH_3CHOHCOOH/CH_3CHOHCOO^-$  :  $Ka_3 = 1,4 \times 10^{-4}$ .

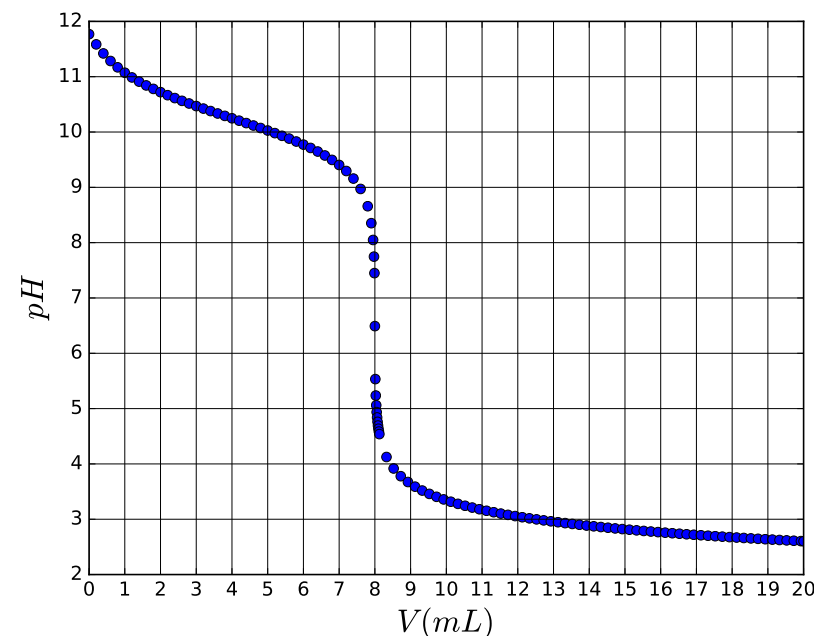
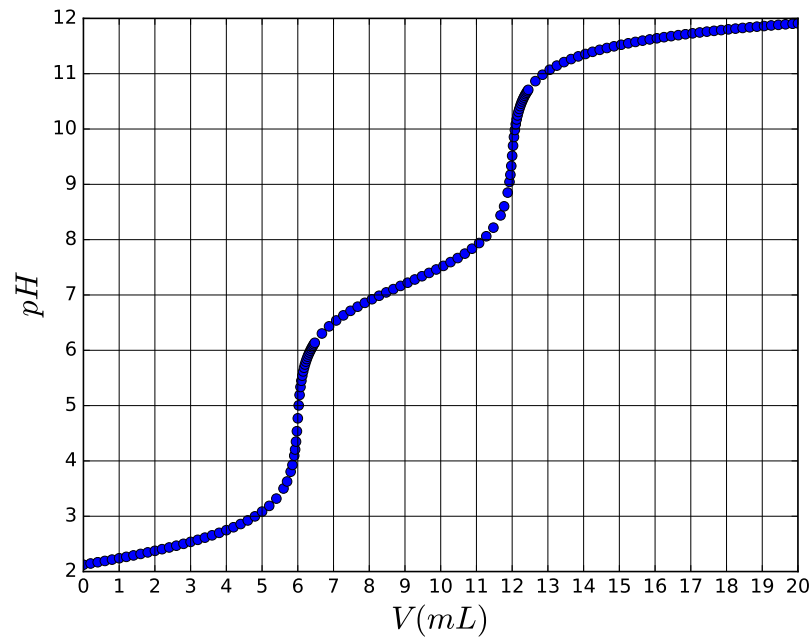
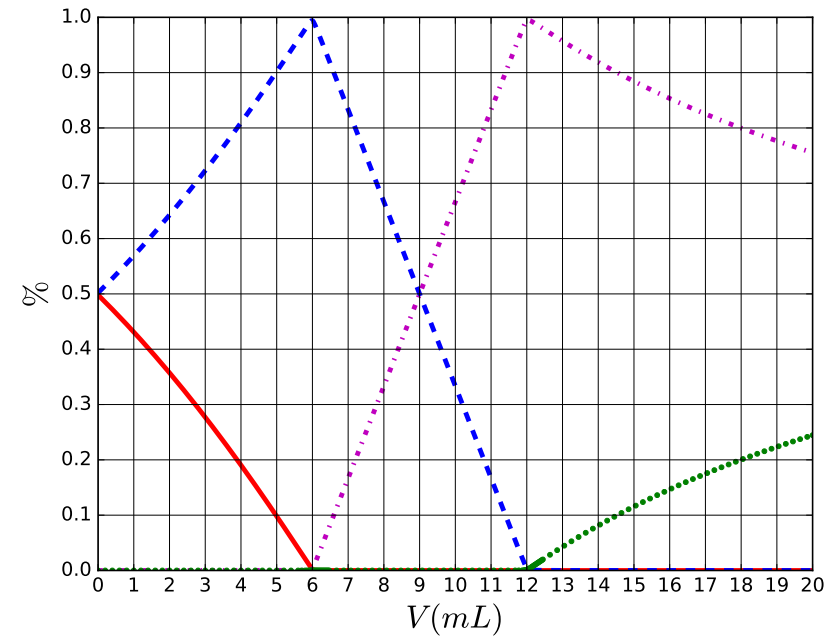


FIGURE 2 – Titration pH-métrique de l'amine

- Les réactions acido-basiques sont quasi-instantanées.
  - La quantité d'ion hydrogénéocarbonate dans le sang est régulé par la respiration et les reins sur une échelle de temps long.
1. Expliquer l'origine des espèces carbonée présente dans le sang. Calculer le  $pH$  du sang d'une personne au repos. Que dire de la concentration en ion carbonate  $CO_3^{2-}$  à ce  $pH$  ?
  2. Au cours d'un exercice intense, il se forme de l'acide lactique au niveau des muscles. Expliquer pourquoi c'est l'ion hydrogénéocarbonate qui élimine essentiellement l'acide lactique en le transformant en sa base conjuguée. Un raisonnement quantitatif est attendu.
  3. A la suite d'un effort violent, la concentration en acide lactique passe à  $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Comment varie qualitativement le  $pH$  ? Calculer le  $pH$  sanguin immédiatement après l'effort.

FIGURE 3 – Titrage de  $H_3PO_4$  par un solution de soude :  $pH = f(v)$ 

4. Montrer qu'en titrant par une base forte un prélèvement sanguin préalablement acidifié par ajout d'un excès d'acide fort, on peut déterminer la concentration totale en acide lactique et en sa base conjugué le lactate  $CH_3CHOHCOO^-$ . Représenter qualitativement la courbe de titrage.

FIGURE 4 – Titrage de  $H_3PO_4$  par un solution de soude : répartition des espèces