

30 Réaction de l'acide malolactique avec l'eau APPLICATION

a. En notant l'acide lactique AH, le tableau d'avancement de la transformation mise en jeu après dissolution d'acide lactique en quantité n_0 s'écrit :

Équation	$\text{AH(aq)} + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
État	Quantités de matière			
initial	n_0	–	0	0
final = équilibre	$n_0 - x_f$	–	x_f	x_f

Par définition du taux d'avancement à l'équilibre : $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{x_f}{n_0}$

puisque le réactif limitant est l'acide lactique. L'état final peut donc se réécrire, avec $x_f = n_0 \tau$:

final = équilibre	$n_0(1 - \tau)$	–	$n_0 \tau$	$n_0 \tau$
----------------------	-----------------	---	------------	------------

b. La loi de l'équilibre s'écrit :

$$K_a = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{A}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f \times c^\circ} = \frac{\left(\frac{n_0 \tau}{V}\right)^2}{\frac{n_0(1 - \tau)}{V} \times c^\circ} = \frac{n_0}{c^\circ V} \times \frac{\tau^2}{1 - \tau}$$

L'équation du second degré s'écrit donc $K_a c^\circ V(1 - \tau) = n_0 \tau^2$, ou encore $n_0 \tau^2 + K_a c^\circ V \tau - K_a c^\circ V = 0$.

Numériquement, $1,0 \times 10^{-2} \tau^2 + 3,1 \times 10^{-5} \tau - 3,1 \times 10^{-5} = 0$.

La résolution à l'aide d'une calculatrice conduit à une seule solution comprise entre 0 et 1 : $\tau = 0,055$, soit 5,5 %.

34 Apprendre à rédiger

a. Par définition $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c^\circ}\right)$, donc $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-\text{pH}} c^\circ$.

A. N. : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{-3,0} \times 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Par définition du produit ionique de l'eau :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f \times [\text{HO}^-]_f}{(c^\circ)^2} \Leftrightarrow [\text{HO}^-]_f = \frac{K_e (c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_e} c^\circ$$

A. N. : $[\text{HO}^-]_f = 10^{3,0 - 14,0} \times 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b. Le tableau d'avancement de la réaction de l'acide ascorbique avec l'eau s'écrit :

Équation	$\text{AH(aq)} + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
État	Quantités de matière			
initial	n	–	0	0
final = équilibre	$n - x_f$	–	x_f	x_f

Ainsi, à l'état final : $[\text{A}^-]_f = \frac{x_f}{V} = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et

$$[\text{AH}]_f = \frac{n - x_f}{V} = \frac{n}{V} - [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

A. N. : $[\text{AH}]_f = \frac{10 \times 10^{-3} \text{ mol}}{1,0 \text{ L}} - 10^{-3,0} \times 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 9,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c. La loi de l'équilibre s'écrit :

$$K_a = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{A}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{AH}]_f \times c^\circ} = \frac{[\text{A}^-]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c^\circ [\text{AH}]_f}$$

A. N. : $K_a = \frac{1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{9,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1,1 \times 10^{-4}$.

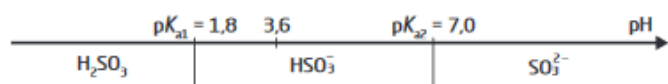
Soit $\text{p}K_a = 4,0$.

32 Un vin blanc acide APPLICATION

1. L'ion hydrogénosulfite HSO_3^- est l'acide faible du couple $\text{HSO}_3^- / \text{SO}_3^{2-}$, il peut donc réagir avec la base H_2O selon la réaction d'équation : $\text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

L'ion HSO_3^- est la base faible du couple $\text{H}_2\text{SO}_3 / \text{HSO}_3^-$, il peut donc réagir avec l'acide H_2O selon la réaction d'équation : $\text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$.

2. La base d'un couple prédomine dans les solutions dont le pH est supérieur au $\text{p}K_a$ de ce couple. L'acide d'un couple prédomine lorsque le pH est inférieur au $\text{p}K_a$ de ce couple. L'ion HSO_3^- est l'acide d'un couple et la base d'un autre couple, son domaine de prédominance est donc délimité par les $\text{p}K_a$ de ces deux couples :



3. a. L'acide faible H_2SO_3 réagit avec la base H_2O selon la réaction d'équation : $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$.

L'ion oxonium produit par cette réaction participe au caractère acide du vin.

b. D'après le diagramme de la réponse 2, pour un pH de 3,6, l'espèce prédominante est l'ion hydrogénosulfite, HSO_3^- .

38 Le bon indicateur coloré

a. La réaction acide-base support du titrage a pour équation : $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

b. Le saut de pH est suffisamment vertical pour que la lecture graphique du volume à l'équivalence ne nécessite pas d'utiliser la méthode des tangentes. Il vaut $V_{\text{éqv}} = 20,0 \text{ mL}$.

Il faut être très vigilant vis-à-vis de la précision du volume relevé, à 0,1 mL près.

c. À l'équivalence, l'ion oxonium et l'ammoniac ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction support du titrage. Ici, la quantité d'ion oxonium versé à l'équivalence, $c_0 V_{\text{éqv}}$, est égale à la quantité d'ammoniac initialement présente, cV , d'où la valeur de la concentration en quantité d'ion oxonium dans la solution titrante :

$$c_0 = \frac{cV}{V_{\text{éqv}}} = 10,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{25,0 \text{ mL}}{20,0 \text{ mL}} = 12,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d. Les indicateurs colorés qui conviennent pour repérer le volume à l'équivalence sont ceux dont la zone de virage est incluse dans le saut de pH, qui s'étend ici environ de 4,5 à 7,0. Le rouge de chlorophénol et le rouge de bromophénol peuvent donc convenir tous les deux.

e. Avant l'équivalence, pour $V_{\text{acide}} < V_{\text{éqv}}$, la solution contenant l'indicateur coloré a une couleur rouge violacée, apportée par l'espèce basique du rouge de bromo (ou chloro)phénol. Après l'équivalence, pour $V_{\text{acide}} > V_{\text{éqv}}$, la solution contenant l'indicateur coloré a une couleur jaune, apportée par l'espèce acide du rouge de bromo (ou chloro)phénol.

42 ★★ Propriétés d'une solution tampon

a. Par définition de la constante d'acidité :

$$K_a = Q_{r,\text{éq}} = \frac{\frac{[\text{NH}_3]_f}{c^\circ} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c^\circ}}{\frac{[\text{NH}_4^+]_f}{c^\circ}} = \frac{[\text{NH}_3]_f \times [\text{H}_3\text{O}^+]_f}{[\text{NH}_4^+]_f \times c^\circ}.$$

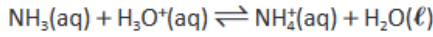
Dans la solution S : $[\text{NH}_3]_f = [\text{NH}_4^+]_f = c$, et la relation devient :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c^\circ}. \text{ Il en découle que : } \text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c^\circ}\right) = -\log K_a = \text{p}K_a.$$

Le pH de la solution S ne dépend donc pas de la valeur de la concentration c.

A.N. : $\text{pH} = -\log(6,3 \times 10^{-10}) = 9,2$.

b. L'équation de la réaction (R) qui modélise le transfert de proton entre l'ion oxonium et l'ammoniac s'écrit :



c. À l'équilibre de la réaction (R) :

$$K(T) = Q_{r,\text{éq}} = \frac{\frac{[\text{NH}_4^+]_f}{c^\circ} \times 1}{\frac{[\text{NH}_3]_f}{c^\circ} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f}{c^\circ}} = \frac{1}{K_a}.$$

d. A. N. : $K(T) = \frac{1}{6,3 \times 10^{-10}} = 1,6 \times 10^9 > 10^3$. Donc, d'après le

DOC 2., la transformation modélisée par la réaction (R) peut être considérée comme totale.

e. Le tableau d'avancement associé à la transformation modélisée par la réaction (R) s'écrit donc :

Équation	$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$			
État	Quantités de matière			
initial	cV	n	cV	—
final = équilibre	$cV - x_{\text{max}}$	$n - x_{\text{max}} = 0$	$cV + x_{\text{max}}$	—

Puisque l'ion oxonium est en défaut, il reste dans la solution S' l'ammoniac en quantité $cV - n$ et l'ion ammonium en quantité $cV + n$.

La définition de la constante d'acidité mène donc, pour la solution S', à :

$$K_a = Q_{r,\text{éq}} = \frac{\frac{[\text{NH}_3]_f'}{c^\circ} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f'}{c^\circ}}{\frac{[\text{NH}_4^+]_f'}{c^\circ}} = \frac{\frac{cV-n}{V} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f'}{c^\circ}}{\frac{cV+n}{V}} = \frac{cV-n}{cV+n} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f'}{c^\circ}$$

$$\text{et donc à : } \text{p}K_a = -\log\left(\frac{cV-n}{cV+n}\right) - \log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_f'}{c^\circ}\right)$$

$$\text{soit } \text{pH}(S) = -\log\left(\frac{\frac{cV-n}{V}}{\frac{cV+n}{V}}\right) + \text{pH}(S')$$

La variation de pH résultant de l'introduction de l'acide chlorhydrique vaut donc :

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}(S') - \text{pH}(S) = \log\left(\frac{cV-n}{cV+n}\right).$$

f. A. N. : si $c = 100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V = 500 \text{ mL}$ et $n = 0,10 \text{ mmol}$:

$$\Delta\text{pH} = \log\left(\frac{100 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 500 \times 10^{-3} \text{ L} - 0,10 \times 10^{-3} \text{ mol}}{100 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 500 \times 10^{-3} \text{ L} + 0,10 \times 10^{-3} \text{ mol}}\right) = -2 \times 10^{-3}.$$

g. A. N. : si $c = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V = 500 \text{ mL}$ et $n = 0,10 \text{ mmol}$:

$$\Delta\text{pH} = \log\left(\frac{10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 500 \times 10^{-3} \text{ L} - 0,10 \times 10^{-3} \text{ mol}}{10 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 500 \times 10^{-3} \text{ L} + 0,10 \times 10^{-3} \text{ mol}}\right) = -2 \times 10^{-2}.$$

Les valeurs négatives s'expliquent par le fait que le pH des solutions diminue par ajout d'une quantité d'acide dans la solution.

h. Les solutions contenant initialement l'ammoniac NH_3 et l'ion ammonium NH_4^+ en même quantité sont donc de bons candidats pour constituer des solutions tampons puisque leur pH ne dépend pas de leur concentration (d'après a.) et varie très faiblement par ajout d'une quantité modérée d'acide (d'après f. et g.).

Il serait par ailleurs assez facile de démontrer que leur pH varie également très peu par ajout modérée d'une base.

i. D'après f. et g., la variation de pH de la solution contenant initialement l'ammoniac NH_3 et l'ion ammonium NH_4^+ en même quantité est dix fois plus grande lorsque la solution est dix fois plus diluée. Donc une solution tampon est d'autant plus efficace qu'elle est concentrée.

45 Séparer des acides α -aminés



D'après le **DOC. 1**, le sens de migration de l'acide α -aminé dépend de sa charge. Cette charge est liée à la présence de groupes caractéristiques carboxyle ou amino possédant des propriétés acide-base dont la forme prédominante dépend du pH. Le papier est imbibé d'une solution tampon qui impose une valeur de pH constante pendant la migration. Connaissant le pK_a des couples acide-base présents pour chaque acide α -aminé, la forme prédominante de chaque groupe peut être déterminée pour toute valeur de pH à l'aide d'un diagramme de prédominance. La charge globale de l'acide α -aminé est alors déterminée.

On utilisera la propriété suivante :

- $pH > pK_a$: la base faible prédomine ;
- $pH < pK_a$: l'acide faible prédomine.



Pour l'alanine :

	0	2,3	9,7	14 pH
	-COOH	-COO ⁻	-COO ⁻	
	-NH ₃ ⁺	-NH ₃ ⁺	-NH ₂	
Charge globale	+	0	-	

Pour la lysine :

	0	2,2	9,2	10,7	14 pH
	-COOH	-COO ⁻	-COO ⁻	-COO ⁻	
	-NH ₃ ⁺	-NH ₃ ⁺	-NH ₂	-NH ₂	
	-NH ₃ ⁺	-NH ₃ ⁺	-NH ₃ ⁺	-NH ₂	
Charge globale	2+	+	0	-	

Pour que les deux acides α -aminés soient bien séparés, il faut choisir un pH pour lequel ils possèdent tous les deux une charge différente, de manière à ce qu'ils migrent différemment. À un pH de 7 par exemple, la lysine (charge globale +1) migre vers la borne \ominus et l'alanine, globalement neutre, ne migre pas.