

Exercices Classiques — Chapitre 9

Equilibres acido-basiques 1

Table des matières

1 L'acide éthylènediaminetétraacétique	2
2 Diagramme de distribution	4

1 L'acide éthylènediaminetétraacétique

Niveau de difficulté : ★ ★ ★ (intermédiaire)

Compétences visées :

- Identifier les formes acido-basiques d'un polyacide.
- Établir un diagramme de prédominance.

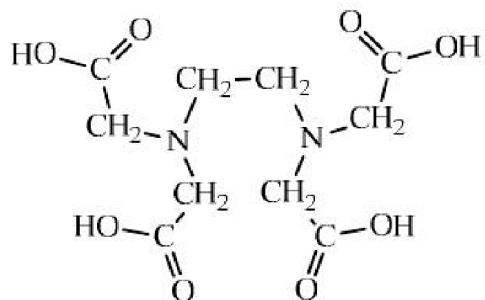
Point Méthode

Etablir un diagramme de prédominance

1. Identifier toutes les formes acido-basiques du polyacide
2. Ecrire les espèces conjuguées successives en respectant les règles de conservation de la charge et du squelette moléculaire.
3. A partir des pK_a fournis, placer les espèces dominantes selon le pH. On considère les intervalles $[pK_a - 1; pK_a + 1]$ pour les zones de transition.

Enoncé

L'acide éthylènediaminetétraacétique (ou EDTA), dont la structure est représentée ci-contre, est un tétraacide, noté H_4Y . Ses formes acide-base sont utilisées comme agents complexants dans de nombreux domaines : industrie du papier, cosmétique, agro-alimentaire, ...



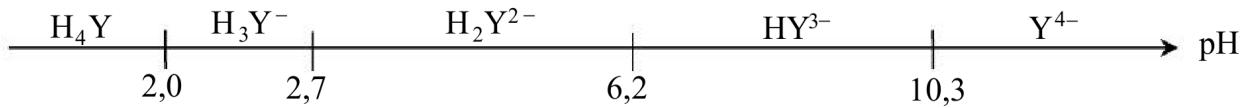
1. Déterminer les formules des espèces acido-basiques conjuguées de l'EDTA en solution aqueuse (formule brute et notation simplifiée), et établir le diagramme de prédominance associé.
2. L'EDTA est commercialisé sous forme du solide Na_2H_2Y . Quelle masse de solide faut-il prélever pour préparer 100 mL de solution à une concentration $c = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? On donne $M_{Na_2H_2Y} = 336 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
3. Le pH de la solution obtenue est égal à 4,4. Quelle espèce acido-basique de l'EDTA prédomine dans cette solution? Est-elle majoritaire par rapport aux autres?

Données : constantes d'acidité successives de H_4Y

$$K_{\text{a},1} = 1,02 \cdot 10^{-2}; \quad K_{\text{a},2} = 2,14 \cdot 10^{-3}; \quad K_{\text{a},3} = 6,92 \cdot 10^{-7}; \quad K_{\text{a},4} = 5,50 \cdot 10^{-11}.$$

Corrigé

1. La formule brute de l'acide éthylènediaminetétraacétique est, d'après la représentation fournie : $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8$ (que l'on peut simplifier pour la suite en H_4Y). Les espèces acido-basiques conjuguées sont donc successivement : $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_8^-$ (ou H_3Y^-), $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8^{2-}$ (ou H_2Y^{2-}), $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_8^{3-}$ (ou HY^{3-}) et $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8^{4-}$ (ou Y^{4-}). On calcule à partir des données les $\text{p}K_{\text{a}}$ successifs des couples acide-base : $\text{p}K_{\text{a},1} = -\log(K_{\text{a},1}) = 2,0$; $\text{p}K_{\text{a},2} = 2,7$; $\text{p}K_{\text{a},3} = 6,2$ et $\text{p}K_{\text{a},4} = 10,3$. On peut alors établir le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de l'EDTA.



2. On calcule la masse de solide $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ pour préparer par dissolution 100 mL de solution de concentration $c = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$m_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} = n_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} M_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} = c V_{\text{solution}} M_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}},$$

soit

$$m_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}} = 0,67 \text{ g}.$$

3. D'après le diagramme de prédominance, l'espèce H_2Y^{2-} prédomine à $\text{pH} = 4,4$. Comme $\text{p}K_{\text{a},2} + 1 < \text{pH} < \text{p}K_{\text{a},3} - 1$, H_2Y^{2-} est majoritaire par rapport aux autres espèces acido-basiques de l'EDTA.

2 Diagramme de distribution

Niveau de difficulté : ★ ★ ★ (intermédiaire)

Compétences visées :

- Identifier et nommer les espèces présentes dans une solution à partir d'un diagramme de distribution.
- Exploiter graphiquement un diagramme de distribution pour en extraire les valeurs des constantes d'acidité.
- Écrire un script Python de simulation à partir des expressions analytiques des fractions molaires.
- Relier le diagramme de distribution au diagramme de prédominance.

Point Méthode

Exploitation d'un diagramme de distribution

1. Identifier les espèces acido-basiques en jeu et les couples correspondants.
2. Repérer les points d'intersection des courbes : ils correspondent aux pKa.
3. Utiliser les définitions des fractions molaires pour établir les expressions théoriques.
4. Comparer les expressions analytiques aux données graphiques pour vérifier la cohérence.
5. Tracer à partir des pKa obtenus les lignes de séparation pour construire le diagramme de prédominance.

Enoncé

On donne ci-dessous le diagramme de distribution des espèces acido-basiques de l'acide sulfureux H_2SO_3 .

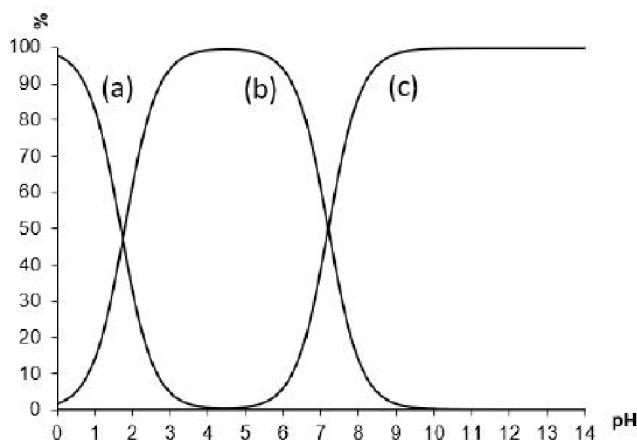


FIGURE 1 –

- Attribuer les courbes (a), (b) et (c) aux espèces acido-basiques de l'acide sulfureux, en justifiant.
- Déterminer les valeurs des constantes d'acidité successives des couples acido-basiques de l'acide sulfureux.
- Écrire un programme permettant de tracer le diagramme de distribution donné dans l'exercice.
- Tracer le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de l'acide sulfureux.
- On considère une solution de $\text{pH} = 3$, telle que la concentration totale en espèces soufrées soit égale à $c_t = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Calculer les concentrations de chacune des espèces soufrées dans la solution.

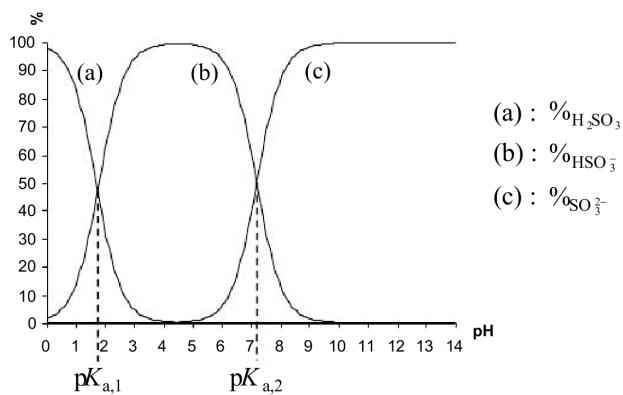
Corrigé

- Le diacide $\text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ prédomine en milieu acide, pour les valeurs de pH les plus faibles, sa courbe de distribution est donc la courbe (a). La dibase $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})$ prédomine en milieu basique, pour les valeurs de pH les plus élevées, sa courbe de distribution est donc la courbe (c). L'espèce amphotère HSO_3^- (aq) est donc associée à la courbe (b).
- Au point d'intersection entre les courbes (a) et (b), on a : $\%_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \%_{\text{HSO}_3^-} = 50\%$, soit $[\text{H}_2\text{SO}_3] = [\text{HSO}_3^-]$. On en déduit $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-)$ en ce point. Par lecture sur l'axe des abscisses,

$$\text{p}K_{\text{a},1}(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-) = 1,8.$$

De même, au point d'intersection entre les courbes (b) et (c), on a : $\%_{\text{HSO}_3^-} = \%_{\text{SO}_3^{2-}} = 50\%$. On lit alors sur l'axe des abscisses :

$$\text{p}K_{\text{a},2}(\text{HSO}_3^-/\text{SO}_3^{2-}) = 7,2.$$



3. Soit c_t la concentration totale en espèces acido-basiques de l'acide sulfureux :

$$c_t = [\text{H}_2\text{SO}_3] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}].$$

$$K_{\text{a},1} = \frac{[\text{HSO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]c^\circ} \iff [\text{HSO}_3^-] = \frac{K_{\text{a},1}[\text{H}_2\text{SO}_3]c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$K_{\text{a},2} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_3^-]c^\circ} \iff [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{K_{\text{a},2}[\text{HSO}_3^-]c^\circ}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{\text{a},1}K_{\text{a},2}[\text{H}_2\text{SO}_3](c^\circ)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}.$$

La résolution de ce système conduit à :

$$[\text{H}_2\text{SO}_3] = \frac{c_t}{1 + 10^{-\text{p}K_{\text{a},1} + \text{pH}} + 10^{-\text{p}K_{\text{a},1} - \text{p}K_{\text{a},2} + 2\text{pH}}}$$

$$[\text{HSO}_3^-] = \frac{c_t}{1 + 10^{\text{p}K_{\text{a},1} - \text{pH}} + 10^{-\text{p}K_{\text{a},2} + \text{pH}}} \quad \text{et} \quad [\text{SO}_3^{2-}] = \frac{c_t}{1 + 10^{\text{p}K_{\text{a},2} - \text{pH}} + 10^{\text{p}K_{\text{a},1} + \text{p}K_{\text{a},2} - 2\text{pH}}}.$$

Les fractions molaires correspondantes peuvent être calculées selon :

$$x_{\text{H}_2\text{SO}_3} = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{c_t}, \quad x_{\text{HSO}_3^-} = \frac{[\text{HSO}_3^-]}{c_t} \quad \text{et} \quad x_{\text{SO}_3^{2-}} = \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{c_t}.$$

Le programme Python suivant permet de tracer le diagramme de distribution souhaité.

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

# Définition des constantes d'acidité
pKa1, pKa2 = 1.8, 7.2

def xH2A(x): # Fraction molaire de H2S03
```

```

return(1/(1+10**(-pKa1+x)+10**(-pKa1-pKa2+2*x)))

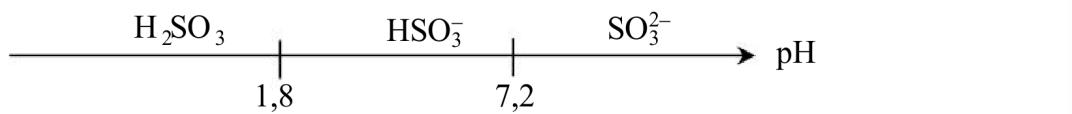
def xHA(x):    # Fraction molaire de HS03-
return(1/(1+10**(pKa1-x)+10**(-pKa2+x)))

def xA(x):    # Fraction molaire de S032-
return(1/(1+10**(pKa2-x)+10**((pKa1+pKa2-2*x))))
# ou return (1-xH2A-xHA)
pH = np.linspace(0,14,100) # Tableau des valeurs de pH
x1, x2, x3 = xH2A(pH)*100, xHA(pH)*100, xA(pH)*100 # Tableau des %

plt.plot(pH, x1, 'k-', label='$H_2SO_3$')
plt.plot(pH, x2, 'k+', label='$HSO_3^-$')
plt.plot(pH, x3, 'k--', label='$SO_3^{2-}$')
plt.title('Diagramme de distribution')
plt.xlabel('pH')
plt.ylabel('$\%\ $')
plt.grid()
plt.xlim(0,14)
plt.legend()
plt.show()

```

4. À partir des valeurs des pK_a successifs, on établit le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de l'acide sulfureux :



5. On a $c_t = [H_2SO_3] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}]$. Or à pH = 3, on lit sur le diagramme de distribution :

$$\%_{H_2SO_3} = 5 \% \quad \text{et} \quad \%_{HSO_3^-} = 95 \%.$$

On calcule alors :

$$\%_{H_2SO_3} = \frac{[H_2SO_3]}{c_t} \iff [H_2SO_3] = c_t \cdot \%_{H_2SO_3} \quad \text{et} \quad \%_{HSO_3^-} = \frac{[HSO_3^-]}{c_t} \iff [HSO_3^-] = c_t \cdot \%_{HSO_3^-}$$

AN :

$$[H_2SO_3] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad \text{et} \quad [HSO_3^-] = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

D'autre part,

$$K_{a,2} = \frac{[SO_3^{2-}] [H_3O^+]}{[HSO_3^-] c^\circ} \iff [SO_3^{2-}] = \frac{[HSO_3^-] K_{a,2} c^\circ}{[H_3O^+]}$$

AN :

$$[SO_3^{2-}] = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}.$$

À pH = 3, on a $pK_{a,1} + 1 < \text{pH} < pK_{a,2} - 1$, l'espèce HSO_3^- est donc majoritaire.

Les concentrations des différentes espèces pourraient être aussi déterminées par le calcul, sans utiliser la courbe de distribution.