

Corrigé exercice 10

PROPRIÉTÉS ACIDO-BASIQUES DE LA VITAMINE C

pH d'une solution S_0 de vitamine C

- 1) On apporte une quantité $n_0 = \frac{m_0}{M_{\text{AscH}_2}}$ d'acide ascorbique dans un volume total V_0 , donc :

$$C_0 = \frac{n_0}{V_0} = \frac{m_0}{M_{\text{AscH}_2} V_0} = 0,0142 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

- 2) La mesure d'un pH est une mesure de différence de potentiel entre deux électrodes :

- l'**électrode de verre** reconnaissable au petit globe de verre à son extrémité, qui est l'électrode active ;
- une **électrode de référence**.

La différence de potentiel U qui s'établit entre ces deux électrodes varie de manière affine avec le pH de la solution (propriété du potentiel de membrane de l'électrode de verre) :

$$U = \lambda + \mu \cdot \text{pH}$$

λ et μ sont des constantes qui dépendent des caractéristiques exactes de la membrane de verre, de l'électrode de référence et de la température.

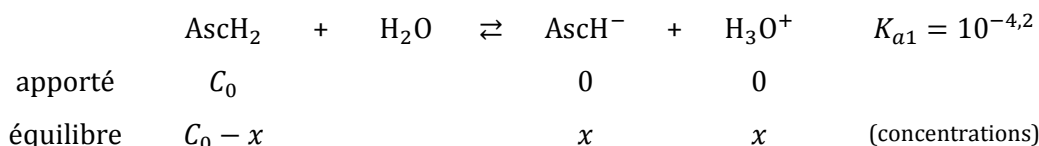
Pour que l'appareil affiche le pH à partir de la mesure de la d.d.p. U , il faut donc déterminer la valeur des **deux** constantes λ et μ , d'où la nécessité d'étalonner avec **deux** solutions tampon (une de pH = 7,0, puis une de pH proche de la zone où on souhaite mesurer le pH précisément).

- 3) Diagramme de prédominance, d'après les $\text{p}K_a$ fournis :



La vitamine C étant un acide faible, **on peut être certain que S_0 aura à l'équilibre un pH inférieur ou égal à 7,0**. On voit sur le diagramme qu'on est donc forcément très loin du domaine de prédominance de Asc^{2-} (au moins 4,6 unités de pH) : cette espèce ne peut donc être que très minoritaire à l'équilibre.

- 4) Comme on vient de le dire, seule la première acidité est à prendre en compte, la réaction prépondérante est donc :



Cette réaction étant a priori peu avancée, on peut faire l'hypothèse qu'elle ne modifiera la concentration d'acide ascorbique que de manière négligeable (hypothèse classique des acides faibles), soit :

$$[\text{AscH}_2] \approx C_0 = 0,0142 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

D'où :

$$K_{a1} = \frac{x^2}{C_0} \Rightarrow x = \sqrt{K_{a1} C_0} = 9,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On a bien $x \ll C_0$: l'hypothèse est **valide**.

On trouve :

$$\boxed{\text{pH} = -\log x = 3,0}$$

Avec K_{a2} , on trouve :

$$[\text{Asc}^{2-}] = K_{a2} \times \frac{[\text{AscH}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On a bien $[\text{Asc}^{2-}] \ll x$, ce qui confirme que la deuxième acidité n'était pas à prendre en compte.

L'autoprotolyse est également évidemment négligeable car $[\text{HO}^-] = 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll x$.

Titration de S_0

5) La précision d'une mesure de pH est d'un chiffre après la virgule soit, dans le meilleur des cas, $\delta\text{pH} = \pm 0,05$.

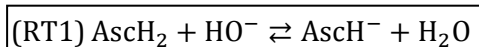
Or $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\frac{\ln[\text{H}_3\text{O}^+]}{\ln 10} \Rightarrow \text{dpH} = -\frac{1}{\ln 10} \frac{d[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$; on en déduit le lien approximatif entre la précision en concentration et la précision en pH :

$$\frac{\delta[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2,3 \times (\pm 0,05) = \pm 12\%$$

Ainsi, lorsqu'on déduit une concentration d'une mesure de pH, la précision n'est que de 12% au mieux, ce qui est tout à fait insuffisant.

Un titrage a une précision de l'ordre de 1%, c'est donc la méthode à utiliser pour déterminer une concentration.

6) La seule espèce **apportée** est l'acide ascorbique, dont on dose d'abord la première acidité :



La constante d'équilibre vaut :

$$\boxed{K_1 = \frac{1}{K_{b1}} = \frac{K_{a1}}{K_e} = 10^{+9,8}}$$

$K_1 \gg 1$: Cette réaction est bien très favorable et convient donc a priori pour le titrage.

7) La réaction de titrage étant très avancée et la deuxième acidité étant telle que $\text{p}K_{a2} \gg \text{p}K_{a1} + 4$, (RT1) se produit seule et il se produit **un saut de pH très marqué à l'équivalence**.

Expérimentalement, on entre les points (V_i, pH_i) dans l'ordinateur, on trace la courbe $\text{pH} = f(V)$ et on demande à l'ordinateur d'afficher la **courbe dérivée**. L'abscisse du maximum de la dérivée donne une valeur approchée précise du volume équivalent V_E . À défaut de courbe dérivée, on peut ici utiliser la **méthode des tangentes parallèles** à partir de la courbe fournie pour estimer :

$$\boxed{V_E \approx 14,1 \text{ mL}}$$

Par définition, l'équivalence est telle que la quantité de soude apportée ($C_1 V_E$) est égale à la quantité d'acide ascorbique apportée dans le prélèvement ($C_0 V_0$) car la stœchiométrie de la réaction de titrage est de 1:1 :

$$C_1 V_E = C_0 V_0$$

On trouve donc :

$$\boxed{C_0 = \frac{C_1 V_E}{V_0} = 0,0141 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

On retrouve bien la valeur attendue, à mieux de 1% près, ce qui correspond à la précision classique lors de l'exploitation d'une courbe pH-métrique.

8) Comme on l'a dit à la question précédente, on a apporté en $V = V_E$ exactement autant de HO^- que d'acide ascorbique : $C_1 V_E = C_0 V_0$. Par bilan de matière de la réaction de titrage considérée comme totale, on obtient donc **une solution équivalente à une solution où on aurait apporté une quantité**

C_0V_0 d'ions ascorbate AscH^- .

Le volume étant maintenant de $V_0 + V_E$, la solution est équivalente à une solution de AscH^- de concentration apportée $C_{\text{AscH}^-} = \frac{C_0V_0}{V_0+V_E} = 0,0124 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

AscH^- est un **ampholyte**. On peut donc penser à utiliser la formule des ampholytes :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = 7,9$$

Il faut alors **vérifier les conditions de validité de cette formule**.

Cette formule est établie en considérant que la réaction prépondérante peu avancée est la réaction d'autoprotolyse :

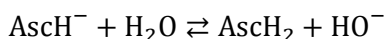


On suppose tout d'abord cette réaction très peu avancée, donc qu'on conserve à l'équilibre $[\text{AscH}^-] = 0,0124 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et on déduit (en utilisant $\text{pH} = 7,9 = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$) :

$$[\text{AscH}_2] = [\text{Asc}^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

On a bien $2,5 \cdot 10^{-6} \ll 0,0124$: la réaction d'autoprotolyse de AscH^- est bien très peu avancée.

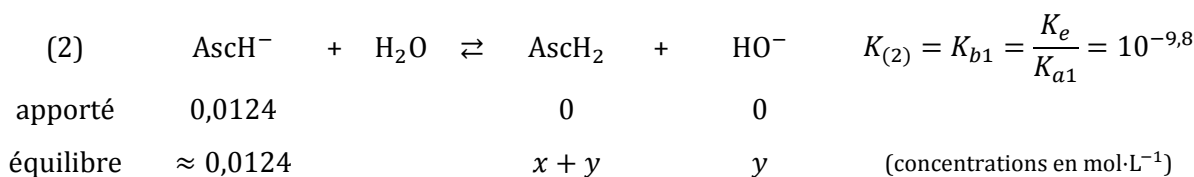
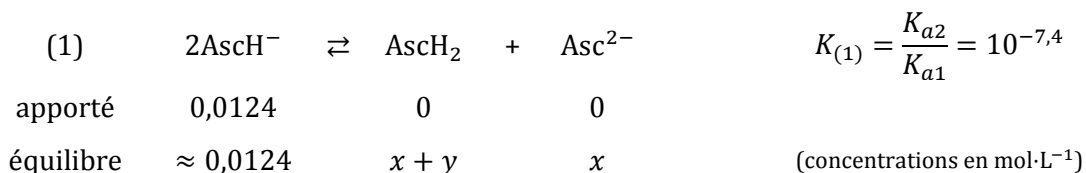
Il faut alors vérifier que les réactions de AscH^- sur l'eau sont négligeables. La réaction concurrente est éventuellement celle libérant HO^- puisque le pH prévu est supérieur à 7,0 :



À $\text{pH} = 7,9$, $[\text{HO}^-] = 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$... ce qui n'est pas vraiment négligeable devant $[\text{AscH}_2] = [\text{Asc}^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ que l'on avait prévues avec la seule RP d'autoprotolyse...

Conclusion : on ne peut pas vraiment négliger la basicité de AscH^- devant son autoprotolyse, mais on n'en est pas loin. Le pH recherché sera donc très proche de 7,9... un calcul avec deux RP permet de le préciser, mais si on manque de temps, on est sûr qu'en répondant $\text{pH} = 7,9$, on est très proche de la réalité.

Calcul complet avec deux RP très peu avancées :



Système à résoudre :

$$\begin{cases} K_{(1)} = \frac{(x+y)x}{0,0124^2} \\ K_{(2)} = \frac{(x+y)y}{0,0124} \end{cases}$$

En divisant les deux équations :

$$\frac{K_{(1)}}{K_{(2)}} = \frac{x}{y(0,0124)} \Rightarrow y = 0,321x$$

...que l'on injecte dans $K_{(1)}$ pour trouver :

$$x = [\text{Asc}^{2-}] = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$y = [\text{HO}^-] = 6,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ces deux concentrations sont bien négligeables devant $[\text{AscH}^-] = 0,0124 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: les RP sont bien très peu avancées. La concentration de HO^- permet de trouver le pH :

$$\boxed{\text{pH} = 7,8}$$

9) On fait le bilan de la réaction de titrage à la demi-équivalence en la considérant comme totale :

	AscH_2	+	HO^-	\rightleftharpoons	AscH^-	+	H_2O	
apporté	C_0V_0		$\frac{C_0V_0}{2}$		0			
bilan	$\frac{C_0V_0}{2}$		0		$\frac{C_0V_0}{2}$			(quantités de matière)

Ceci montre qu'à la demi-équivalence, la solution est équivalente au mélange de AscH_2 et de AscH^- à la concentration apportée commune :

$$C = \frac{C_0V_0}{2\left(V_0 + \frac{V_E}{2}\right)} = 0,0066 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Une telle solution est une **solution tampon**.

On peut à partir de là écrire divers équilibres peu avancés : réaction de AscH_2 sur l'eau, de AscH^- sur l'eau, autoprotolyse de AscH^- ou de l'eau...

Si on fait l'hypothèse que toutes ces réactions sont très peu avancées, alors les concentrations à l'équilibre des espèces du tampon restent inchangées :

$$[\text{AscH}_2] = [\text{AscH}^-] = C = 0,0066 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

Dans ce cas :

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_{a1} = 4,2}$$

Vérification :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,2} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll C$$

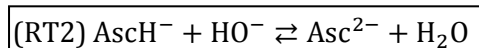
$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll C$$

$$[\text{Asc}^{2-}] = \frac{K_{a2}[\text{AscH}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \ll C$$

Toutes ces concentrations sont bien complètement négligeables devant C , les différentes réactions qui créent ces espèces ont donc bien un avancement négligeable.

Remarque : la RP est la réaction créant H_3O^+ , qui est l'espèce la moins minoritaire, à savoir la réaction $\text{AscH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AscH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

10) À l'équivalence de (RT1), la solution est équivalente à une solution de AscH^- . On continue alors à ajouter de la soude. Il se produit donc le dosage de la deuxième acidité :



La constante d'équilibre vaut $K_2 = \frac{1}{K_{b2}} = \frac{K_{a2}}{K_e} = 10^{+2,4}$

Notons que cette constante d'équilibre est très différente de celle du premier dosage (qui valait $10^{+9,8}$) : ce dosage est donc bien **successif** au premier.

L'équivalence de ce dosage est a priori située à $2V_E \approx 28,2 \text{ mL}$, puisqu'il y a la même quantité de AscH^- à doser qu'il y avait de AscH_2 pour le premier dosage. Or on n'observe aucun saut à $28,2 \text{ mL}$. En effet, cette réaction de dosage n'a pas une constante assez élevée ($10^{+2,4}$) pour être réellement

quantitative à l'équivalence. On ne passera donc pas brutalement d'une zone où la soude est quasi intégralement consommée à une zone où elle s'accumule.

On peut aussi dire, cela revient au même, que Asc^{2-} est une base trop forte ; elle reste dissociée de manière non négligeable quand on est au voisinage de l'équivalence.

Comprimé de vitamine C tamponnée

11) Lorsqu'on dissout l'acide ascorbique et sa base conjuguée ascorbate dans l'eau, on se trouve en présence d'une **solution tampon**, de pH voisin du $\text{p}K_a$ du couple.

On se trouve dans une situation similaire à celle de la question 9, c'est-à-dire qu'on suppose que les concentrations de AscH_2 et AscH^- restent à l'équilibre telles qu'on les a apportées car toutes les réactions sont négligeables.

D'où les concentrations à l'équilibre :

$$[\text{AscH}_2] = C_{\text{AscH}_2} = \frac{m_{\text{AscH}_2}}{M_{\text{AscH}_2} V_0}$$

$$[\text{AscH}^-] = C_{\text{AscH}^-} = \frac{m_{\text{AscHNa}}}{M_{\text{AscHNa}} V_0}$$

Or :

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{AscH}^-]}{[\text{AscH}_2]} = 4,2 + \log \frac{m_{\text{AscHNa}} M_{\text{AscH}_2}}{M_{\text{AscHNa}} m_{\text{AscH}_2}} = 4,4$$

On en tire :

$$\frac{m_{\text{AscHNa}}}{m_{\text{AscH}_2}} = \frac{198}{176} \times 10^{4,4-4,2} = 1,78$$

Comme $m_{\text{AscH}_2} + m_{\text{AscHNa}} = 500 \text{ mg}$, on trouve finalement :

$m_{\text{AscH}_2} = 180 \text{ mg}$
$m_{\text{AscHNa}} = 320 \text{ mg}$

Vérification des hypothèses :

Espèces majoritaires :

$$[\text{AscH}_2] = C_{\text{AscH}_2} = \frac{m_{\text{AscH}_2}}{M_{\text{AscH}_2} V_0} = 0,0102 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{AscH}^-] = C_{\text{AscH}^-} = \frac{m_{\text{AscHNa}}}{M_{\text{AscHNa}} V_0} = 0,0161 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Espèces minoritaires :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,4} = 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{Asc}^{2-}] = \frac{K_{a2} [\text{AscH}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ces trois concentrations sont bien totalement négligeables devant celles des espèces majoritaires. On avait bien raison de négliger toutes les réactions mettant en jeu les espèces du tampon.