Planche 1

Questions de cours

Question 1 : Définir le K_a d'un couple acide-base. Donner les valeurs des pK_a des deux couples de l'eau à 298 K en les justifiant par l'écriture des équations correspondantes. Construire le diagramme de prédominance général d'un couple AH/A^- de pK_a donné.

Question 2 : Définir une solution tampon. Citer ses trois propriétés caractéristiques. Décrire, en le justifiant, un protocole expérimental permettant de préparer une solution tampon de pH imposé à partir d'un acide faible AH.

Exercice : Dosage pH-métrique de l'acide oxalique

L'acide oxalique $H_2C_2O_4$, noté H_2A, est un diacide faible dont les pK_a sont $pK_{a1} = 1{,}2$ et $pK_{a2} = 4{,}3$.

On réalise le dosage pH-métrique d'un volume $V_0 = 10{,}0$ mL d'une solution d'acide oxalique de concentration C_A par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0{,}100$ mol·L^{-1}.

La courbe de dosage obtenue est donnée ci-dessous. On donne également les valeurs du pH lues sur la courbe pour deux volumes de soude versés :

— à $V = 8{,}0$ mL : pH = 3,0

— à $V = 16{,}0$ mL : pH = 8,4

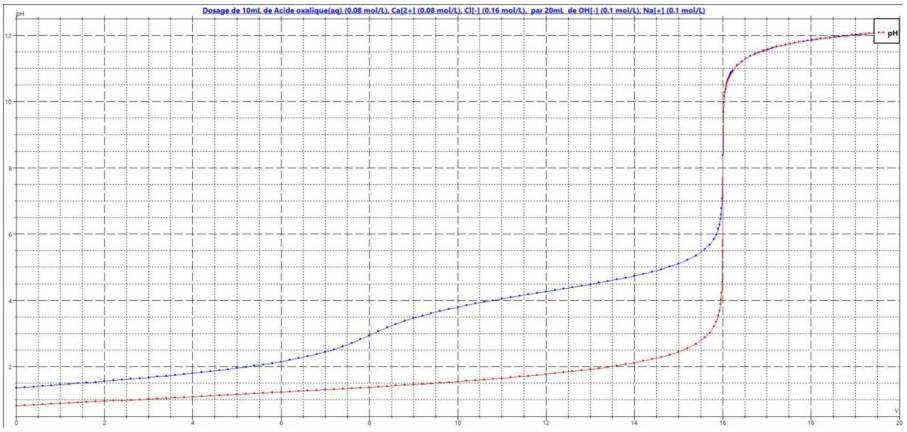


FIGURE 1 – Dosage pH-métrique de 10 mL d'acide oxalique par une solution de soude à 0,100 mol·L^{-1}.

1. Tracer le diagramme de prédominance des espèces du couple $H_2A/HA^-/A^{2-}$ en fonction du pH. Identifier, sur chacun des deux plateaux, l'espèce majoritaire.
2. Écrire les équations des deux réactions de dosage. Justifier, par le calcul de leurs constantes d'équilibre, que ces réactions sont quantitatives.
3. À partir de la valeur de pH lue à $V = 8{,}0$ mL, déduire la concentration C_A de la solution d'acide oxalique dosée. Commenter.
4. Retrouver la concentration C_A à partir de la lecture à $V = 16{,}0$ mL. Le résultat est-il cohérent avec celui de la question précédente ?
5. Le premier saut de pH est peu marqué alors que le second est net. Proposer une explication qualitative en s'appuyant sur les valeurs des pK_a.
6. Indiquer une méthode simple pour vérifier expérimentalement l'allure de la courbe (type de pH-mètre, étalonnage, précautions).
7. On souhaite préparer une solution tampon de pH $\approx 4{,}3$ à partir d'acide oxalique et de sa base conjuguée. Proposer, en le justifiant, un protocole précis (choix des espèces, proportions, volumes). Quelle serait la capacité tampon principale de cette solution ?

Données : $pK_e = 14{,}0$ à 298 K ; pK_a des couples de l'eau connus.

Planche 2

Questions de cours

Question 1 : Rappeler les définitions d'acide fort, acide faible, base forte, base faible. Donner au moins un exemple pour chaque catégorie parmi les espèces du programme en précisant la formule chimique. Comment peut-on prévoir le caractère fort ou faible d'un acide à partir de son pK_a et de celui du couple H_3O^+/H_2O ?

Question 2 : Décrire la méthode de lecture d'un pK_a sur une courbe de distribution des espèces d'un couple acide-base en fonction du pH. Justifier sur un schéma.

Exercice : Étude de l'ammoniac en solution aqueuse

L'ammoniac NH_3 est une base faible ; son couple acide-base est NH_4^+/NH_3 de $pK_a = 9{,}2$ à 298 K.

Partie 1 : Comparaison de solutions d'ammoniac

On s'intéresse à l'influence de la concentration et de la composition sur le pH.

1. Calculer le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac à la concentration $C_1 = 10^{-4}$ mol·L^{-1}. On commencera par écrire l'équation de la réaction de NH_3 avec l'eau puis on justifiera les approximations utilisées.
2. Calculer le pH d'une solution aqueuse d'ammoniac à la concentration $C_2 = 10^{-6}$ mol·L^{-1}. Les approximations précédentes sont-elles toujours valables ? Justifier et reprendre le calcul si nécessaire.
3. Comparer les deux pH obtenus et commenter l'influence de la dilution sur le pH d'une solution de base faible.

Partie 2 : Solution tampon

On dissout dans un même volume d'eau distillée de l'ammoniac NH_3 et du chlorure d'ammonium NH_4Cl de sorte que les concentrations analytiques soient $[NH_3] = [NH_4^+] = 10^{-4}$ mol·L^{-1}.

4. Calculer le pH de cette solution. Vérifier la cohérence des approximations réalisées.
5. La solution obtenue est-elle une solution tampon ? Justifier.
6. On ajoute à 100 mL de cette solution $V = 1{,}0$ mL d'acide chlorhydrique à $C = 0{,}10$ mol·L^{-1}. Calculer le pH après ajout et commenter le résultat (on négligera la variation de volume).
7. Comparer avec la variation de pH qui aurait été observée si le même ajout d'acide avait été réalisé dans 100 mL d'eau pure initialement à pH = 7. Conclure sur le rôle d'une solution tampon.

Partie 3 : Ouverture – tampons physiologiques

7. Le pH du sang est régulé autour de 7,4 grâce au couple $CO_2, H_2O/HCO_3^-$ de $pK_a = 6{,}4$. En utilisant la relation d'Henderson-Hasselbalch, déterminer le rapport $[HCO_3^-]/[CO_2, H_2O]$ dans le sang. Quelle espèce prédomine ?

Données : $K_e = 10^{-14}$ à 298 K ; $pK_a(NH_4^+/NH_3) = 9{,}2$; $pK_a(CO_2, H_2O/HCO_3^-) = 6{,}4$.

Planche 3

Questions de cours

Question 1 : Définir le quotient de réaction Q_r et la constante d'équilibre $K°$. Énoncer le critère d'évolution spontanée d'un système chimique en distinguant les trois cas possibles. Illustrer par un exemple de réaction acide-base.

Question 2 : Établir, en la démontrant à partir de la constante d'acidité K_a, la relation de Henderson-Hasselbalch : $\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$. En déduire la position du pH par rapport au pK_a selon l'espèce majoritaire.

Exercice : Étude pH-métrique et spectrophotométrique du vert de bromocrésol

Le vert de bromocrésol est un indicateur coloré acido-basique dont le couple est noté HInd/Ind$^-$. On souhaite déterminer son pK_a par deux méthodes distinctes.

Partie 1 : Étude spectrophotométrique

On donne les spectres d'absorption des deux formes (acide HInd et basique Ind$^-$) du vert de bromocrésol, enregistrés à la même concentration totale :

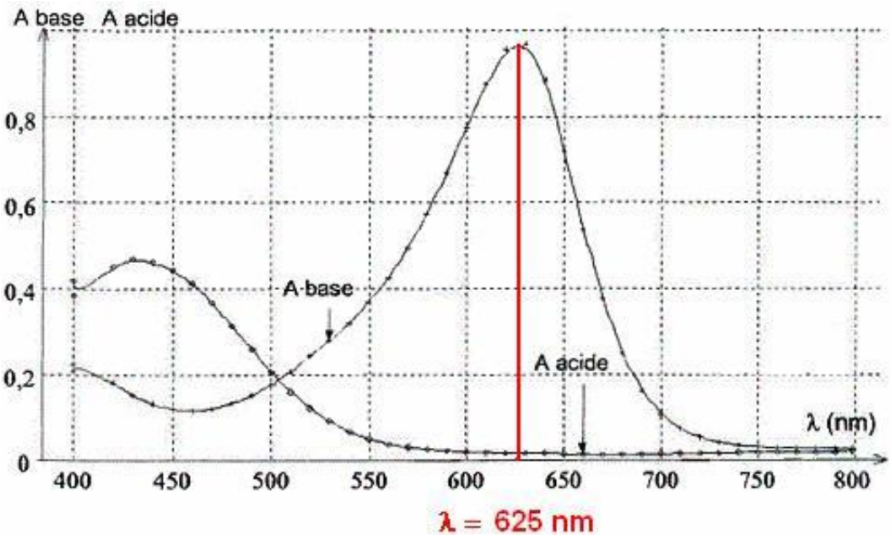


FIGURE 2 – Spectres d'absorption du vert de bromocrésol sous ses formes acide et basique.

On prépare 16 solutions de volumes identiques, à pH imposés, dans lesquelles on ajoute le même volume d'une solution commerciale de vert de bromocrésol. On mesure l'absorbance A à la longueur d'onde $\lambda = 625$ nm. Quelques résultats sont regroupés ci-dessous :

pH	1,5	3,1	3,8	4,3	5,0	5,3	6,2	8,4
A	0,000	0,032	0,094	0,382	0,746	0,790	0,790	0,970
Teinte	jaune	jaune	verte	verte	verte	verte	bleue	bleue

On note A_a l'absorbance d'une solution très acide (forme HInd pure) et A_b celle d'une solution très basique (forme Ind$^-$ pure).

1. À la longueur d'onde $\lambda = 625$ nm, quelle forme du couple (HInd ou Ind$^-$) absorbe essentiellement ? Justifier à partir de la figure 2 et du tableau.
2. Identifier, à partir du tableau, les valeurs approchées de A_a et A_b.
3. Montrer que l'absorbance A d'une solution à pH quelconque s'exprime en fonction de A_a, A_b, du pH et du pK_a de l'indicateur sous la forme :

$$A = \frac{A_a + A_b \cdot 10^{\text{pH}-pK_a}}{1 + 10^{\text{pH}-pK_a}}$$

4. En déduire une méthode graphique ou numérique permettant d'extraire pK_a à partir des valeurs expérimentales. Estimer la valeur de pK_a à partir du tableau.

Partie 2 : Étude pH-métrique

On dispose d'une solution commerciale S de vert de bromocrésol à 0,02 % massique en solution aqueuse. La concentration totale en indicateur est approximativement $c = 2{,}9 \times 10^{-4}$ mol·L^{-1}. On mesure le pH d'un volume $V = 100{,}0$ mL de cette solution : on trouve pH = 4,2.

5. Rappeler brièvement le principe d'une mesure de pH et la procédure d'étalonnage d'un pH-mètre.
6. Déduire de cette mesure une valeur de pK_a de l'indicateur. Détailler le raisonnement.
7. Comparer les deux valeurs de pK_a obtenues. Critiquer la méthode pH-métrique : quelles sources d'erreur peuvent expliquer un éventuel écart ? Proposer une méthode alternative plus fiable.

Partie 3 : Zone de virage

8. Définir la zone de virage d'un indicateur coloré en fonction de son pK_a. Donner la zone de virage estimée du vert de bromocrésol.
9. Pour doser un acide faible de $pK_a = 4{,}8$ (acide acétique) par de la soude, le vert de bromocrésol est-il un indicateur adapté ? Justifier.

Données : Zone de virage usuelle : $pK_a \pm 1$.