



## Réactions acide-base

### Quelques extraits de rapports « récents »

- Les valeurs de pH ne sont jamais soumises à un examen critique, même élémentaire. Par exemple, une valeur de pH inférieure à 7 pour une solution aqueuse d'une base devrait faire réagir. **(Centrale)**
- Des définitions de cours, comme celles des réactions associées à des constantes d'équilibre tabulées (constante d'acidité par exemple), ne sont sues que de façon trop vague. **(X)**
- Quelques lacunes ont été observées en chimie des solutions notamment pour la préparation et les propriétés des solutions tampon. **(X)**
- Nous déplorons l'absence de notion d'ordre de grandeur de  $pK_a$  **(Mines)**
- Peu de candidats sont capables de mener à bien le calcul du pH d'une solution de monoacide faible au sein d'une solution aqueuse. **(X)**
- Certains candidats semblent préférer se noyer dans des calculs longs et complexes au tableau plutôt que de faire des approximations judicieuses permettant de gagner un temps précieux. Ceci leur est particulièrement dommageable car le jury rappelle que l'oral de chimie n'est pas un oral de calcul et n'est pas évalué comme tel. **(X)**
- Rappelons de plus qu'un  $pK_a$  est associé à un couple acido-basique et non à une espèce. **(ENS)**

### 1. Calculs incontournables

Calculer les pH des solutions suivantes :

1. Solution de potasse KOH à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
2. Solution d'acide trichloroacétique ( $pK_a < 0$ ) à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
3. Solution d'acide formique HCOOH ( $pK_a = 3,8$ ) à  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
4. Solution d'éthanamine  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$  ( $pK_a = 10,2$ ) à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ;
5. Solution d'hydrogénosulfite de sodium  $\text{NaHSO}_3$  ( $pK_{a_1} = 2,0$  et  $pK_{a_2} = 7,6$ ) à  $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
6. Mélange de 1 mmol d'hydroxyde de sodium et 1,5 mmol d'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $pK_a = 4,8$ ) dans 500 mL de solution.

L'acide chloroéthanoïque  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ , noté AH, est un acide faible dans l'eau. Son couple est associé à un  $pK_a = 2,8$  à  $25^\circ\text{C}$ .

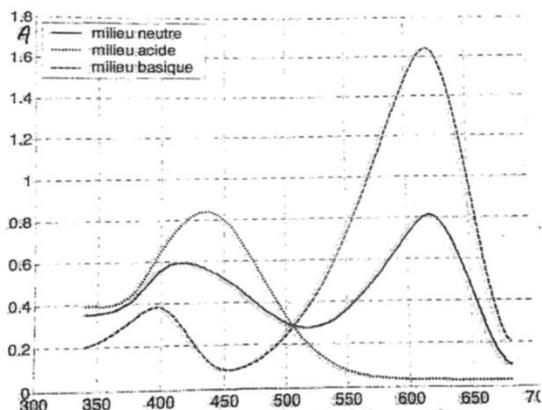
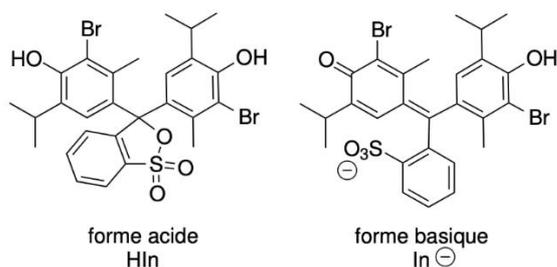
Soit  $\alpha$  le coefficient de dissociation de cet acide AH dans une solution fabriquée à la concentration  $c$ .

7. Calculer  $\alpha$  pour  $c$  valant  $1 \cdot 10^{-1}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$  et  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

En déduire le pH de ces solutions et justifier l'appellation « acide faible » par opposition à « acide fort ».

### 2. Indicateur coloré

Le bleu de bromothymol BBT est un indicateur coloré acido-basique, c'est-à-dire un couple acide-base dont l'espèce acide  $HIn$  et l'espèce basique  $In^-$  donnent des teintes différentes à des solutions aqueuses. On se propose de déterminer son  $pK_a$  par spectrophotométrie. Pour cela, on enregistre les spectres d'absorbance entre 300 et 700 nm, de trois solutions de même concentration en BBT (toutes formes confondues) dont les pH sont tamponnés à 1, 13 et 7.



- Les trois spectres passent tous par un même point  $I$  appelé point isobestique. Justifier qu'en ce point d'abscisse  $\lambda_i$ , il est possible d'écrire :

$$\varepsilon_{HIn}(\lambda_i) = \varepsilon_{In^-}(\lambda_i)$$

En déduire que toutes les courbes tracées quel que soit le pH passeront par ce point à condition que la concentration totale en indicateur soit constante.

- À 620 nm, les résultats numériques sont rassemblés ci-dessous :

| pH | 4,8  | 5,2  | 5,8  | 6,3  | 6,7  | 7,0  | 7,3  | 7,8  | 8,2  | 8,7  | 8,8  | 11   |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| A  | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,26 | 0,42 | 0,63 | 0,89 | 1,05 | 1,09 | 1,09 | 1,09 |

Relier pH,  $pK_a$  et A et en déduire la valeur du  $pK_a$ .

### 3. Pouvoir tampon

On considère une solution contenant  $CH_3COOH$  (à la concentration  $C_{AH}$ ) et sa base conjuguée  $CH_3COO^-$  (à la concentration  $C_A$ ). Par ajout d'une base forte, on fait varier la concentration de ces espèces d'une quantité  $dC$  sans changement de volume.

- Relier les variations  $dC_{AH}$  et  $dC_A$  à  $dC$ .
- Après avoir exprimé la variation  $dpH$ , montrer que le pouvoir tampon  $\tau$  s'exprime :

$$\tau = \left| \frac{dC}{dpH} \right| = \ln(10) \cdot \frac{C_{AH} C_A}{C_{AH} + C_A}$$

- En notant  $x$  la fraction molaire en AH, montrer que  $\tau$  est maximal pour  $x=0,5$ . Que vaut alors  $\tau$  ? Tracer l'allure de la courbe  $\tau = f(x)$ .
- En déduire une méthode pour réaliser une solution tampon optimale.