

Approfondissement

Force des acides et des bases

Équation du pH d'un acide faible et approximations, loi de dilution d'Ostwald, acide fort très dilué, diagramme de distribution, pouvoir tampon, point isoélectrique, problème ouvert, pK_A d'un indicateur par spectrophotométrie

8 exercices · niveau ●●● · durée conseillée : 2 h · calculatrice autorisée

★ À RETENIR — Ce qu'il faut savoir faire à la fin de la feuille

- Établir littéralement l'équation vérifiée par $[H_3O^+]$ dans une solution d'acide faible, en discuter les approximations et le domaine de validité.
- Démontrer la loi de dilution d'Ostwald, les expressions d'un diagramme de distribution et les propriétés d'une solution tampon.
- Traiter un problème ouvert de préparation d'une solution tampon et exploiter des situations limites (acide fort très dilué, point isoélectrique d'un acide α -aminé).

Exercice 1 Le pH d'un acide faible : équation exacte et approximation

●●●

Une solution d'un acide faible AH de constante d'acidité K_A a pour concentration apportée c . On note $h = [H_3O^+]$ et on néglige l'autoprotolyse de l'eau devant la réaction de l'acide avec l'eau.

■ **DONNÉES** $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ • $[H_3O^+] = c^\circ \times 10^{-pH}$ • $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$, soit $K_A = 1,58 \times 10^{-5}$

- 1.1 Dresser le tableau d'avancement en concentrations, justifier que $[A^-] = h$ et $[AH] = c - h$, puis établir que $h^2 + K_A h - K_A c = 0$. En déduire l'expression littérale de h , puis celle du taux d'avancement final $\tau = h/c$.
- 1.2 Montrer que, si $h \ll c$, alors $h \simeq \sqrt{K_A c}$ et $pH \simeq \frac{1}{2} (pK_A - \log c)$.
- 1.3 Pour l'acide éthanoïque, calculer le pH exact et le pH approché pour $c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ puis $c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Présenter les résultats dans un tableau avec τ et l'écart entre les deux pH; conclure.
- 1.4 On convient que l'approximation est acceptable tant que $\tau \leq 0,10$. Montrer que cette condition s'écrit $c \geq 90 K_A$ et calculer la concentration limite correspondante pour l'acide éthanoïque. Vérifier la cohérence avec la question 1.3.

Exercice 2 Un acide fort très dilué

●●●

Hors programme — pour aller plus loin. On dissout une quantité très faible de chlorure d'hydrogène dans l'eau, de sorte que la concentration apportée c soit comparable à $\sqrt{K_e}$. La réaction avec l'eau reste totale, mais l'autoprotolyse de l'eau ne peut plus être négligée.

■ **DONNÉES** $c^\circ = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ • $[H_3O^+] = c^\circ \times 10^{-pH}$ • à 25°C , $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

- 2.1 Écrire la relation d'électroneutralité de la solution, puis remplacer $[Cl^-]$ et $[HO^-]$ pour établir que $h = [H_3O^+]$ vérifie $h^2 - ch - K_e = 0$. En déduire h en fonction de c et de K_e .
- 2.2 Calculer le pH pour $c = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et comparer à chaque fois à la valeur $-\log c$. Commenter.
- 2.3 Déterminer la limite du pH lorsque c tend vers 0 et l'interpréter physiquement. Justifier enfin que la relation $pH = -\log c$ n'est utilisable que pour c supérieure à environ $1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, et qu'une solution d'acide, même très diluée, ne peut jamais être basique.

Exercice 3 La loi de dilution d'Ostwald



On reprend les notations de l'exercice 1 et on note τ le taux d'avancement final de la réaction de l'acide AH avec l'eau.

■ **DONNÉES** $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ à 25°C , soit $K_A = 1,58 \times 10^{-5}$

3.1 Exprimer $[\text{A}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{AH}]$ à l'état final en fonction de c et de τ , puis établir la loi de dilution d'Ostwald :

$$K_A = \frac{c\tau^2}{1-\tau}.$$

3.2 En déduire que τ est solution de $c\tau^2 + K_A\tau - K_A = 0$, puis donner l'expression littérale de τ .

3.3 Calculer τ pour l'acide éthanoïque et $c = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, puis $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; vérifier ces valeurs sur la figure 1.

3.4 Déterminer la limite de τ quand c tend vers 0 et l'interpréter. Le pH tend pourtant vers 7,0 : y a-t-il contradiction ? Pourquoi le modèle cesse-t-il d'être valable pour $c < 1 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

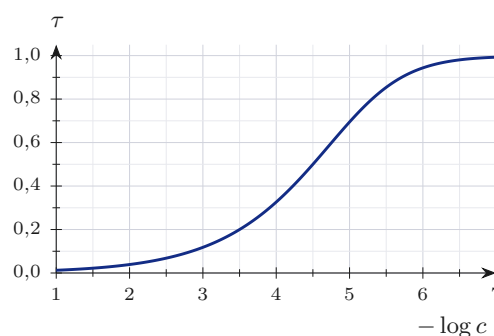


Figure 1 — Taux d'avancement final de l'acide éthanoïque en fonction de la dilution

Exercice 4 Établir un diagramme de distribution



On considère un couple AH/A^- de pK_A donné, dans une solution où la concentration totale $C = [\text{AH}] + [\text{A}^-]$ est maintenue constante. On note $\%(\text{AH}) = 100 \frac{[\text{AH}]}{C}$.

4.1 Établir que $\%(\text{AH}) = \frac{100}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}}$ et $\%(\text{A}^-) = \frac{100}{1 + 10^{\text{p}K_A - \text{pH}}}$. Vérifier que la somme des deux vaut 100 % et que les deux courbes se croisent à 50 % pour $\text{pH} = \text{p}K_A$.

4.2 En déduire que le diagramme d'un couple se déduit de celui d'un autre par une translation horizontale, dont on précisera la valeur entre $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ($\text{p}K_A = 9,2$).

4.3 Déterminer l'intervalle de pH sur lequel aucune des deux espèces ne dépasse 90 % du total; montrer que sa largeur vaut 1,9 unité de pH quel que soit le couple, et rapprocher ce résultat de la zone de virage d'un indicateur.

4.4 Le programme ci-dessous trace le diagramme. Compléter la ligne 5 de deux façons différentes, puis indiquer ce qu'il faut modifier pour tracer le diagramme du couple $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ sur l'intervalle $[5; 13]$.

```
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 pKA = 4.8
3 pH = [i / 100 for i in range(100, 901)]
4 AH = [100 / (1 + 10 ** (p - pKA)) for p in pH]
5 A = ... # ligne à compléter
6 plt.plot(pH, AH), plt.plot(pH, A)
7 plt.show()
```

Exercice 5 Le pouvoir tampon



Un litre de solution tampon contient $n_0 = 0,100 \text{ mol}$ d'acide éthanoïque et $n_0 = 0,100 \text{ mol}$ d'ions éthanoate.

■ **DONNÉES** $pK_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ à 25°C , soit $K_A = 1,58 \times 10^{-5}$ • $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

5.1 Justifier que le pH de cette solution vaut 4,80.

5.2 On y introduit $\varepsilon = 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'hydroxyde de sodium solide, sans variation de volume. Écrire l'équation de la réaction, totale, qui se produit, puis calculer les nouvelles quantités de matière et le nouveau pH. En déduire ΔpH .

- 5.3** Montrer que, dans le cas général d'un tampon contenant n_0 mole de chaque espèce, l'ajout de ε mole de base forte donne $\Delta \text{pH} = \log \frac{n_0 + \varepsilon}{n_0 - \varepsilon}$, puis vérifier le résultat de la question 5.2.
- 5.4** On prépare un second mélange contenant 0,180 mol d'acide éthanóïque et 0,020 mol d'ions éthanóate par litre. Calculer son pH, puis le pH obtenu après le même ajout de $1,00 \times 10^{-2}$ mol d'hydroxyde de sodium. Comparer les deux ΔpH et en déduire pour quelle valeur du pH le pouvoir tampon d'un couple est maximal.
- 5.5** Le tampon initial est dilué 10 fois. Justifier que son pH n'est pratiquement pas modifié, puis comparer les variations de pH provoquées par l'ajout de $5,0 \times 10^{-3}$ mol d'hydroxyde de sodium à un litre du tampon initial, puis à un litre du tampon dilué. Conclure sur la différence entre *pH d'un tampon* et *pouvoir tampon*.

Exercice 6 Le point isoélectrique de l'alanine



La notion de point isoélectrique est hors programme — pour aller plus loin. L'alanine $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ existe en solution sous trois formes : H_2A^+ , le zwitterion HA et A^- , de $\text{p}K_{\text{A}1} = 2,3$ et $\text{p}K_{\text{A}2} = 9,7$. Le point isoélectrique pH_i est le pH pour lequel la charge électrique moyenne d'une molécule est nulle, c'est-à-dire $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$.

- 6.1** Écrire les deux couples acide-base de l'alanine et tracer le diagramme de prédominance des trois formes.
- 6.2** En écrivant la relation $\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$ pour chacun des deux couples, montrer que $\text{pH}_i = \frac{\text{p}K_{\text{A}1} + \text{p}K_{\text{A}2}}{2}$, puis calculer pH_i .
- 6.3** À ce pH, calculer les rapports $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ et $\frac{[\text{H}_2\text{A}^+]}{[\text{HA}]}$, puis le pourcentage d'alanine sous forme de zwitterion. Commenter.
- 6.4** En électrophorèse, une espèce chargée migre vers l'électrode de signe opposé. Prévoir le comportement de l'alanine à $\text{pH} = 2,0$, à pH_i , puis à $\text{pH} = 11,0$, et expliquer comment séparer ainsi deux acides α -aminés.

Exercice 7 Problème ouvert : préparer un tampon



Un technicien doit préparer $V = 500,0 \text{ mL}$ d'une solution tampon de pH égal à 5,00, dont la concentration totale en espèces du couple de l'acide éthanóïque, $[\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, vaut $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Il dispose des solutions indiquées dans l'encadré, de la verrerie jaugée usuelle (pipettes de 10,0 mL et 20,0 mL, burette graduée de 50,0 mL, fioles jaugées de 100,0 mL, 250,0 mL et 500,0 mL) et d'un pH-mètre.

■ **DONNÉES** $\text{p}K_{\text{A}}(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$ à 25°C , soit $K_{\text{A}} = 1,58 \times 10^{-5}$ • $\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ • solutions disponibles : acide éthanóïque à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, hydroxyde de sodium à $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, eau distillée

Établir un protocole complet et chiffré permettant d'obtenir cette solution tampon, en justifiant chaque volume par un calcul. On précisera les hypothèses faites, on indiquera comment contrôler expérimentalement le résultat et on discutera l'effet d'une erreur de 1 mL sur le volume de soude versé.

Exercice 8 Le $\text{p}K_{\text{A}}$ d'un indicateur coloré par spectrophotométrie



Le bleu de bromothymol est un couple HIn/In^- de forme acide jaune et de forme basique bleue. À $\lambda = 615 \text{ nm}$, seule In^- absorbe : $A = k [\text{In}^-]$. On mesure l'absorbance de huit solutions tamponnées de même concentration totale $C = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$.

pH	5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	9,0	10,0
A	0,025	0,073	0,192	0,400	0,608	0,727	0,792	0,800

- 8.1** Justifier qu'aux pH élevés l'absorbance tend vers $A_{\text{max}} = k C$ et relever A_{max} , puis exprimer $[\text{In}^-]$ et $[\text{HIn}]$ en fonction de A, A_{max} et C.
- 8.2** En déduire que $\text{pH} = \text{p}K_{\text{A}} + \log \frac{A}{A_{\text{max}} - A}$, puis déterminer $\text{p}K_{\text{A}}$ à partir des mesures effectuées à $\text{pH} = 6,5, 7,0$ et $7,5$. Les trois valeurs sont-elles cohérentes ?
- 8.3** Retrouver ce résultat par lecture directe du tableau, sans logarithme, puis comparer la zone de virage prévue ($\text{p}K_{\text{A}} \pm 1$) à celle des tables (6,0 – 7,6).