

Chapitre 1A :

Réactions chimiques en
solutions aqueuses



SAINTE CROIX
SAINT EUVERTE

ORLÉANS

Chapitre 1A

Réactions chimiques en solutions aqueuses



Pour se défendre, les fourmis se servent d'un acide de Brønsted, l'acide formique (ou acide méthanoïque), qui en réagissant avec l'eau composant la peau, occasionne des brûlures.

Notions et contenus	Capacités exigibles	autoévaluation			
		A	B	C	D
Acide et base dans la théorie de Brønsted. Réactions acido-basiques en solution aqueuse. pH des solutions aqueuses. Couple acide base, constante d'acidité K_a . Diagramme de prédominance.	Identifier une réaction acido-basique, l'équation de réaction étant donnée. Exploiter la définition mathématique du pH. Mesurer le pH d'une solution aqueuse. Construire et exploiter des diagrammes de prédominance.				

Rappels sur les mesures de quantités de matière pour bien commencer l'année !!

1) La mole

En chimie, on regroupe les **entités élémentaires** (_____ , _____ , _____ et _____) par « paquets » afin de pouvoir les compter plus facilement.

Ce paquet est nommé _____, et correspond à la grandeur « _____ ».

Une mole correspond à **$6,02 \times 10^{23}$** entités élémentaires.

Ce chiffre est appelé « _____ » noté **N_A** .

Nous avons donc :

avec :

n, la quantité de matière en moles (mol)
N, le nombre de molécules
 N_A , le nombre d'Avogadro valant **$6,02 \times 10^{23}$** mol⁻¹

2) Masse et masse molaire

Nous pouvons alors définir la masse molaire d'une espèce, il s'agit de la masse par mole de molécules de cette espèce. Elle s'exprime en g.mol⁻¹ :

avec :

n, la quantité de matière de l'échantillon en moles (mol)
m, la masse de l'échantillon en grammes (g)
M, la masse molaire en grammes par mole (g.mol⁻¹)

3) Cas des espèces en solution

a) Concentration (ou taux) massique en soluté apporté

C'est le rapport de la masse du soluté S passé en solution sur le volume de la solution.

t(s) en g.L⁻¹, m(s) en g et V_{solution} en L

b) Concentration molaire en soluté apporté

C'est le rapport de la quantité de matière du soluté S passé en solution sur le volume de la solution.

C(s) en mol.L⁻¹, n(s) en mol et V_{solution} en L

c) Concentration molaire des ions en solution

Lors de la mise en solution d'un solide ionique (ex : NaOH_(s)) ou d'une molécule polaire (ex : HCl_(g)), ce sont des ions qui se retrouvent dans le solvant. **Une solution ionique est donc _____.**

Fiche n°1

Les dilutions

Mesurer le pH de solutions obtenues par dilutions successives d'un facteur 10

Formulation du protocole expérimental

Indications

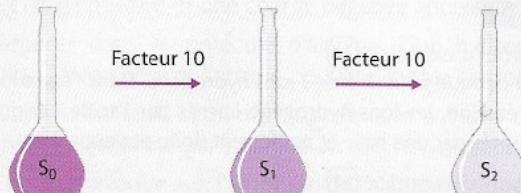
- Indiquer le nom de la verrerie utilisée et sa contenance.
- Choisir la verrerie la plus précise disponible dans la liste.
- Utiliser toujours la verrerie jaugée si disponible.
- Ne jamais prélever dans une fiole jaugée mais placer de la solution mère dans un bécher intermédiaire.
- Rincer la pipette jaugée à l'eau distillée puis avec la solution mère.
- Mettre un bouchon pour agiter.

Rédaction type

- ① Placer un peu de solution mère dans un bécher, puis prélever un volume $V_{\text{mère}}$ de solution mère à l'aide d'une pipette jaugée d'une contenance $V_{\text{mère}}$.
- ② Transférer sans perte dans une fiole jaugée de volume V_{fille} .
- ③ Compléter à l'eau distillée jusqu'au $\frac{3}{4}$ de la fiole. Agiter puis compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- ④ Boucher puis agiter pour homogénéiser la solution.

Les dilutions successives

Faire des dilutions successives signifie qu'une solution fille S_1 est issue de la dilution d'une solution mère S_0 , et qu'une solution fille S_2 est issue de la dilution de la solution mère S_1 .



Le facteur de dilution

Soit f le facteur de dilution : $f = \frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{fille}}}$

Lors d'une dilution : $n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}}$

soit $C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}$

soit $\frac{C_{\text{mère}}}{C_{\text{fille}}} = \frac{V_{\text{fille}}}{V_{\text{mère}}} = f$

Donc le volume de solution mère à prélever est $V_{\text{mère}} = \frac{V_{\text{fille}}}{f}$.

Fiche n°2

Utiliser un pH-mètre

Mesure de pH à l'aide d'un pH-mètre

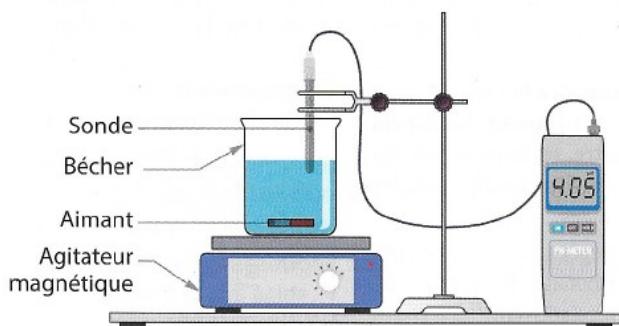
Conditions et précision de la mesure

L'étalonnage

Le pH-mètre est constitué d'une sonde, d'un voltmètre et d'un calculateur. Il mesure la tension entre les deux électrodes insérées dans la sonde et la convertit en pH.

Le pH étant fonction de la température et des caractéristiques de la sonde, il est nécessaire d'étalonner le pH-mètre.

Cette procédure consiste à immerger successivement la sonde dans deux solutions tampons de pH connus à la température du laboratoire et de régler l'appareil sur ces valeurs.



La mesure du pH

- ① La mesure du pH doit se faire sous agitation magnétique douce.
- ② Dévisser l'étui de protection contenant une solution de chlorure de potassium. Rincer la sonde avec de l'eau distillée puis la sécher délicatement avec du papier Joseph. Immerger la sonde.
- ③ L'aimant doit tourner sur le centre de l'agitateur magnétique.
- ④ La sonde du pH-mètre doit être placée de manière à ce que l'aimant ne touche pas la sonde, en la décalant vers la paroi du bêcher.
- ⑤ Si le volume de liquide est faible, privilégier les petits bêchers de forme haute.
- ⑥ Ne lire la valeur que lorsque le pH est stabilisé.

L'incertitude :

L'incertitude sur le pH mesurée est au mieux $u(\text{pH}) = 0,1$.

Une mesure de pH est acceptable si :

$$\left| \frac{\text{pH}_{\text{réf}} - \text{pH}_{\text{mesuré}}}{\text{pH}_{\text{réf}}} \right| \leq 2$$

Chapitre 1A – Réactions chimiques en solutions aqueuses

Introduction

Depuis les plus lointaines origines de la chimie, dans l'antiquité, on a cherché à classer les corps en catégories, en fonction d'analogies dans leur comportement. Les acides et les bases (d'abord appelées « alcalis ») sont sans doute les plus anciennes de ces catégories.

La définition du caractère « acide » ou « basique » a d'abord été fondée sur l'existence de propriétés observables, par exemple pour les acides : saveur piquante, attaque de certains métaux avec formation de dihydrogène... Puis, lorsque les connaissances sur la structure de la matière l'ont permis, elle a été reliée à des caractéristiques structurales.

La première définition précise a été formulée par **Arrhénius** (chimiste suédois, 1859-1927, Prix Nobel 1903), en 1875. Elle ne s'applique qu'aux solutions aqueuses. Selon sa définition, les acides sont les corps qui en solution dans l'eau fournissent des ions H^+ (exemple : $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$) et les bases sont les corps qui en solution dans l'eau donnent des ions HO^- (exemple : $NaOH \rightarrow Na^+ + HO^-$).

La définition des acides et des bases qui sera utilisée ici est celle qu'ont proposée en 1923 **Brönsted** (chimiste danois) et **Lowry** (chimiste britannique).

I. Le pH

1. Définition

Le **pH** (ou _____) indique la nature acide, neutre ou basique d'une solution.

Le pH d'une solution aqueuse **diluée** est une grandeur sans unité, donnée par la relation :

réciproquement :

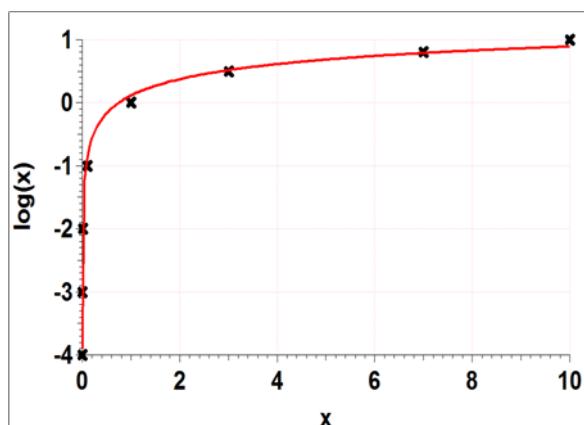
$[H_3O^+]$ désigne la concentration molaire en ions oxonium H_3O^+ (en mol.L^{-1}), C^0 désigne la concentration standard ($C^0=1\text{mol.L}^{-1}$) et « log » désigne le logarithme décimal.

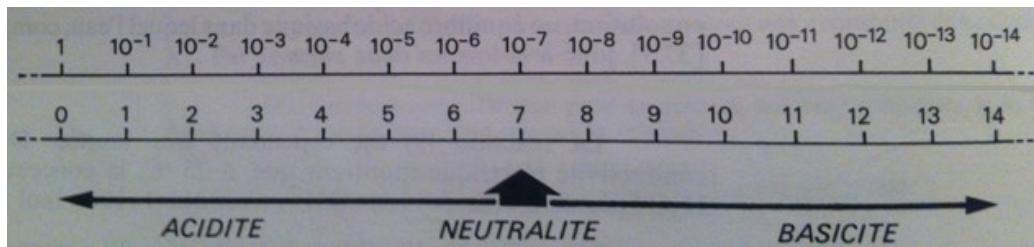
Rmq : Cette relation est valable pour _____ $\leq [H_3O^+] \leq$ _____.

Remarques sur les propriétés du logarithme décimal :

_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____

x	log x
1,0E-04	-4,0
1,0E-03	-3,0
1,0E-02	-2,0
1,0E-01	-1,0
1,0E+00	0,0
1,0E+01	1,0



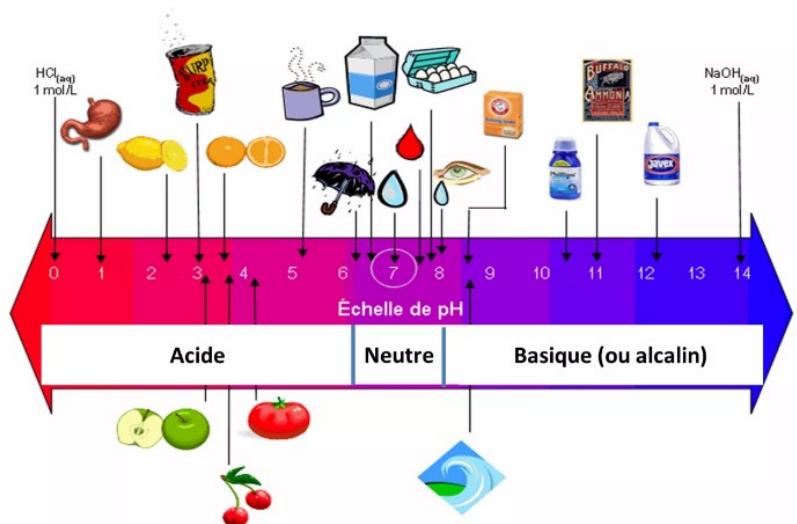


doc 1 : Correspondance entre le pH et la concentration en H_3O^+ pour les solutions aqueuses, à 25 °C.

L'échelle de pH a été introduite par le chimiste danois Sorenson, en 1909 alors qu'il travaillait à contrôler la qualité du brassage de la bière.

Cette échelle est largement utilisée en chimie, biochimie, géologie, chimie industrielle, médecine, agriculture.

doc 2 : Quelques produits courants et leur pH associé, à 25 °C.



2. Mesure de pH

Le pH se mesure par deux procédés totalement différents :

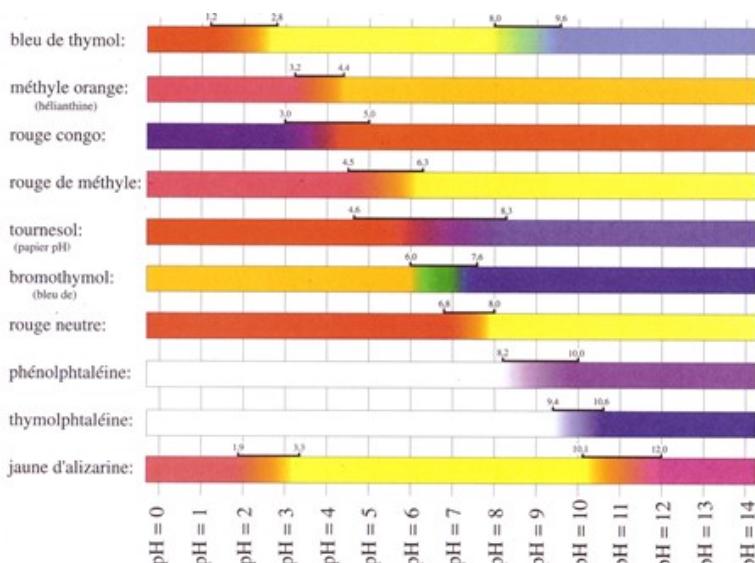
a. Indicateurs colorés :

Certaines substances colorées ont la propriété de changer de couleur en fonction du pH du milieu. (voir doc 3), on les appelle _____.

Le changement de teinte est pratiquement total pour une variation de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ d'un facteur 100, donc pour une variation de pH de 2 unités, autour d'une valeur propre à chaque indicateur. Mais en réalisant des mélanges d'indicateurs on peut obtenir une évolution de couleur sur un intervalle beaucoup plus grand.

Le « _____ » est un papier poreux, imprégné d'un tel mélange, que l'on humidifie avec la solution dont on désire connaître le pH. La teinte obtenue donne la valeur du pH, par comparaison avec une échelle de teintes de référence.

La précision est de l'ordre de _____.



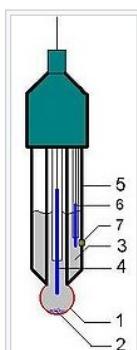
Doc 3 : zone de virage de quelques indicateurs colorés usuels



Doc 4: Rouleau de papier pH

b. Méthode potentiométrique (détail dans le chap 1B):

Il s'agit de la mesure, à l'aide d'un pH-mètre, de _____ entre deux électrodes plongées dans la solution, qui est une fonction affine du pH. La précision est de l'ordre de _____.



1. Corps de l'électrode de verre
2. Cristaux de KCl (visibles dans certains cas lorsque la solution est sursaturée)
3. Solution saturée en KCl
4. Fil conducteur relié à l'électrode de verre
5. Verre actif
6. Électrode de référence au calomel (autre possibilité : électrode à Ag/AgCl)
7. Jonction électrolytique

Doc 5 : électrode combinée pH-métrique



Doc 6 : pH-mètre

Remarque 1 : Lorsque le pH est donné avec un chiffre après la virgule, la concentration en ions oxonium obtenue par la relation $[H_3O^+] = C_0 \times 10^{-pH}$ est donnée avec deux chiffres significatifs. Cette règle reste valable si le pH est supérieur à 10 et donné avec trois chiffres significatifs.

$[H_3O^+]$ (mol.L ⁻¹)	1,0.10 ⁻³	2,0.10 ⁻³	1,0.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻¹²
pH	3,0	2,7	4,0	5,0	12,0

Remarque 2 : Multiplier la concentration en ions oxonium H_3O^+ par 10 équivaut à diminuer le pH d'une unité.

II. Théorie de l'acidité

1. Théorie de Brönsted-Lowry et couple acide-base

**Joannes N.
Brönsted
(1879-1947)**



Chimiste danois qui étudia la cinétique des réactions chimiques et la thermodynamique des solutions. Il est surtout connu pour avoir établi en 1923 la théorie dite de Brönsted-Lowry, qui associe à chaque acide une base conjuguée.

**Thomas M. Lowry
(1874-1936)**



Chimiste britannique qui s'intéressait particulièrement à la chimie organique. En 1923, à quelques mois d'écart par rapport à J.N. Brönsted, il parvint aux mêmes conclusions que lui sur les acides et les bases, mais de manière indépendante. C'est pourquoi la théorie porte leurs deux noms.

a. Acides et bases : définitions

- Une espèce **acide** selon Brönsted est une espèce chimique capable de _____.
- Une espèce **basique** selon Brönsted est une espèce chimique capable de _____.

b. Couples acide-base

Deux espèces AH et A⁻ qui, au cours d'une réaction chimique, se transforment l'une en l'autre par gain ou perte d'un proton sont dites _____ et forment un _____. La demi-équation acido-basique reliant l'acide et la base est :

c. Réaction acido-basique

Une _____ est un _____ entre l'acide d'un couple acide-base et la base d'un autre couple, pour former les espèces conjuguées.

Exemple : Comment écrire l'équation chimique traduisant une réaction acido-basique ?

Pour écrire l'équation de la réaction entre une solution d'acide méthanoïque HCOOH et une solution d'ammoniac NH₃, il faut commencer par identifier les deux couples acide-base.

- la forme basique de l'acide HCOOH est obtenue en lui retirant un ion H⁺ : _____.
- la forme acide de NH₃ est obtenue en lui ajoutant un ion H⁺ : _____.
- il faut ensuite écrire les équilibres de Brönsted et les combiner de façon à faire disparaître H⁺ :

.....
.....
.....

2. Couple de l'eau, produit ionique

L'eau est la forme acide du couple _____ car : _____ (1)

L'eau est la forme basique du couple _____ car : _____ (2)

Une espèce chimique qui, comme l'eau, est la forme acide d'un couple et la forme basique d'un autre couple est une espèce _____.

La combinaison des deux demi-équations (la 1 et la 2 écrite dans l'autre sens) donne :

Cette réaction est appelée _____.

Bien que très limitée, elle montre que, quelle que soit la solution aqueuse considérée, **les deux ions H_3O^+ et HO^- sont toujours simultanément présents.**

On appelle _____ de l'eau, noté K_e , la grandeur sans dimension donnée par la relation :

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ équilibre et **$[\text{HO}^-]$ équilibre** désignent les concentrations molaires en ions oxonium H_3O^+ et hydroxyde HO^- (en mol.L^{-1}) lorsque le système chimique considéré n'évolue plus, C^0 désigne la concentration standard ($C^0=1\text{mol.L}^{-1}$)

On lui associe la grandeur :

Température (°C)	K_e	$pK_e = -\log K_e$
0	$1,1 \cdot 10^{-15}$	14,96
20	$6,8 \cdot 10^{-15}$	14,17
25	$1,0 \cdot 10^{-14}$	14,00
60	$9,6 \cdot 10^{-14}$	13,02

Valeurs de K_e et pK_e en fonction de la température.

Conséquences :

-Une solution aqueuse est neutre si et seulement si elle contient autant d'ions oxonium que d'ions hydroxyde d'où

-Une solution aqueuse est acide si et seulement si elle contient plus d'ions oxonium que d'ions hydroxyde d'où

-Une solution aqueuse est basique si et seulement si elle contient plus d'ions hydroxyde que d'ions oxonium d'où

3. Acide fort, base forte

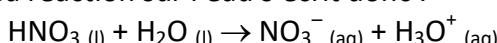
a. Définition d'un acide fort :

Un acide est dit _____ si sa réaction sur l'eau est _____.

La base conjuguée d'un acide fort ne réagit pas sur l'eau.

Exemple :

L'acide nitrique est un acide fort. Sa réaction sur l'eau s'écrit donc :



La flèche simple indique que la réaction inverse ne s'effectue pas : la base conjuguée d'un acide fort n'a pas tendance à capter un proton. On dit que c'est une base indifférente (ou négligeable) dans l'eau : c'est le cas par exemple des ions nitrates NO_3^- (aq).

A l'état final de la réaction, la quasi-totalité de l'acide fort AH initialement présent a réagi : la quantité d'AH restant en solution est considérée comme nulle, ce qui permet de dresser le tableau d'évolution suivant (n

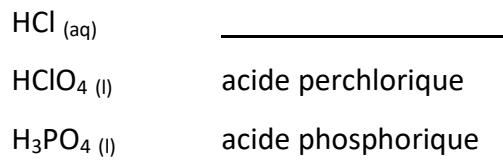
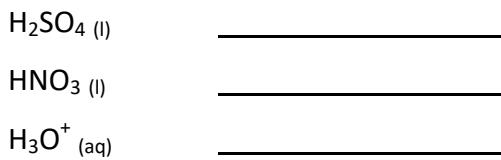
désigne la quantité de matière d'acide AH initiale, c_0 , la concentration initiale en AH et V, le volume de la solution).

Etat	Avancement	AH(aq)	+	H ₂ O (l)	→	A ⁻ (aq)	+	H ₃ O ⁺ (aq)
initial								
en cours								
final								

A l'état final : _____ donc _____

Le pH d'une solution aqueuse d'acide fort de concentration en soluté apporté c_0 (en mol.L⁻¹) est :

Quelques acides forts à connaître :



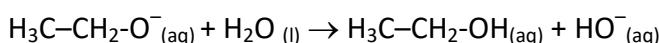
b. Définition d'une base forte :

Une base est dite _____ si sa réaction sur l'eau est _____.

L'acide conjugué d'une base forte ne réagit pas sur l'eau.

Exemple :

L'ion éthanolate est une base forte. Sa réaction avec l'eau est quasi-totale et peut donc être modélisée par l'équation :



A l'état final de la réaction, la quasi-totalité de la base forte A⁻ initialement présente a réagi, ce qui permet de dresser le tableau d'évolution suivant :

Etat	Avancement	A ⁻ (aq)	+	H ₂ O (l)	→	AH (aq)	+	HO ⁻ (aq)
initial								
en cours								
final								

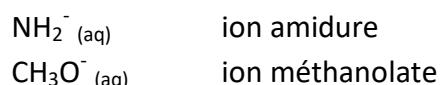
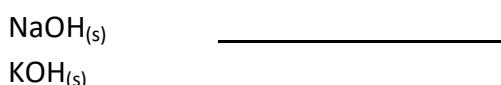
A l'état final : _____. De _____, on déduit que :

_____ d'où _____

Le pH d'une solution aqueuse de base forte de concentration en soluté apporté c_0 (en mol.L⁻¹) est :

A 25 °C, on retient : pH = 14 + log c_0

Quelques bases fortes :



4. Acides et bases faibles : notion d'équilibre chimique et constante d'acidité

a. Définition

- Certains acides AH réagissent _____ avec l'eau suivant l'équation :

Ces acides sont appelés _____.

Remarques :

A la fin de la réaction, toutes les espèces figurant dans l'équation sont présentes, en particulier AH et A⁻. La réaction _____ (\rightarrow) est compensée par la réaction _____ (\leftarrow) car les deux s'effectuent à la même vitesse (la notion de vitesse de réaction sera développée dans le chapitre 3).

Cette réaction partielle (ou limitée) conduit à un _____. Les quantités de matière des réactifs et des produits n'évoluent plus à l'échelle macroscopique, mais **les deux réactions chimiques opposées continuent de se produire**.

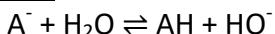
- A cette équation est associée une grandeur sans unité appelée _____ du couple AH / A⁻, définie par :

$\left[\text{A}^- \right]_{\text{éq}}$, $[\text{AH}]_{\text{éq}}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ sont les concentrations molaires, exprimées en mol.L⁻¹, quand le système chimique n'évolue plus. C⁰ désigne la concentration standard (C⁰=1mol.L⁻¹)

- Il est d'usage de poser

soit

- De même, certaines bases A⁻ réagissent _____ avec l'eau suivant l'équation :

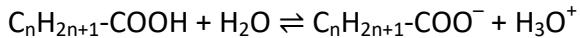


A la fin de la réaction, toutes les espèces figurant dans l'équation sont présentes, en particulier AH et A⁻.

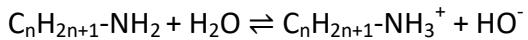
Acide faible	Base faible	pK _a
acide éthanoïque CH ₃ COOH	ion éthanoate CH ₃ COO ⁻	4,76
acide hypochloreux HClO	ion hypochlorite ClO ⁻	7,50
ion ammonium NH ₄ ⁺	ammoniac NH ₃	9,25
ion méthylammonium CH ₃ NH ₃ ⁺	méthylamine CH ₃ NH ₂	10,63

b. Grandes familles d'acides et de bases faibles

Les _____ ($C_nH_{2n+1}-COOH$) sont des acides faibles :



Les _____ ($C_nH_{2n+1}-NH_2$) sont des bases faibles azotées qui dérivent de l'ammoniac NH_3 .



c. Taux d'avancement final d'une réaction

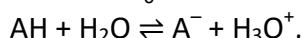
Afin de déterminer si un acide est fort ou faible, on peut faire appel au calcul du taux d'avancement final de sa réaction sur l'eau, il est défini par :

Si l'acide est fort, sa réaction sur l'eau est totale d'où $x_{final} = x_{max}$ et $\tau = 1$.

Si l'acide est faible, sa réaction sur l'eau est limitée d'où $x_{final} < x_{max}$ et $\tau < 1$.

d. Lien entre K_a et τ

Soit une solution aqueuse de concentration initiale C_0 en acide AH, il s'y produit la réaction d'équation :



exprimons K_a en fonction de τ :

et _____

La fonction $\tau \rightarrow \frac{\tau^2}{1-\tau}$ est strictement croissante sur $[0,1]$ donc si τ augmente alors K_a/C_0 augmente aussi.

Cela nous donne accès aux tableaux ci-dessous :

C_0	K_a	pK_a	$\tau^2/(1-\tau)$	τ
1,00E-03	1,00E-03	3,00	1,00E+00	0,618
1,00E-03	1,00E-02	2,00	1,00E+01	0,916
1,00E-03	1,00E-01	1,00	1,00E+02	0,990
1,00E-03	1,00E+00	0,00	1,00E+03	0,999
1,00E-03	1,00E+01	-1,00	1,00E+04	1,000
1,00E-03	1,00E+02	-2,00	1,00E+05	1,000
1,00E-03	1,00E+03	-3,00	1,00E+06	1,000
1,00E-03	1,00E+04	-4,00	1,00E+07	1,000

K_a	pK_a	C_0	$\tau^2/(1-\tau)$	τ
1,00E+00	0,00	1,00E+00	1,00E+00	0,618
1,00E+00	0,00	1,00E-01	1,00E+01	0,916
1,00E+00	0,00	1,00E-02	1,00E+02	0,990
1,00E+00	0,00	1,00E-03	1,00E+03	0,999
1,00E+00	0,00	1,00E-04	1,00E+04	1,000
1,00E+00	0,00	1,00E-05	1,00E+05	1,000
1,00E+00	0,00	1,00E-06	1,00E+06	1,000
1,00E+00	0,00	1,00E-07	1,00E+07	1,000

On en conclut :

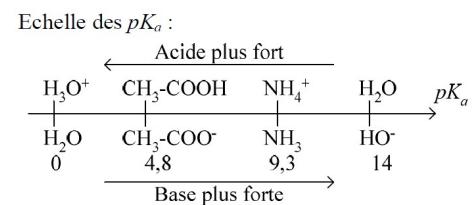
-
-

5. Echelle de pKa

Les constantes d'acidité des couples acide/base prennent des valeurs dont les ordres de grandeur sont très différents, c'est pourquoi on utilise plus volontiers une échelle logarithmique pour les comparer.

Les pK_a permettent de comparer l'avancement final de la réaction des différents acides faibles dans l'eau.

Plus la valeur du $K_A = \frac{[A^-]_{eq} \cdot [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$ d'un acide est importante plus la valeur du $pK_a = -\log K_a$ est _____.



Plus la valeur du pK_a est faible, plus l'acide cède facilement un proton (plus il est dissocié dans l'eau).

A l'inverse sa base conjuguée est d'autant moins forte que le pK_a est faible. Elle accepte plus difficilement un proton.

Rmq : Avec les calculs du paragraphe précédent, on obtient le tableau suivant :

On constate qu'un acide fort possède un pK_a proche de 0.

τ	$\tau^2/(1-\tau)$	C_0	K_a	pK_a
0,999	998	1,00E+00	9,98E+02	-3,00
0,999	998	1,00E-01	9,98E+01	-2,00
0,999	998	1,00E-02	9,98E+00	-1,00
0,999	998	1,00E-03	9,98E-01	0,00
0,999	998	1,00E-04	9,98E-02	1,00
0,999	998	1,00E-05	9,98E-03	2,00
0,999	998	1,00E-06	9,98E-04	3,00
0,999	998	1,00E-07	9,98E-05	4,00

6. Diagrammes de prédominance et de distribution

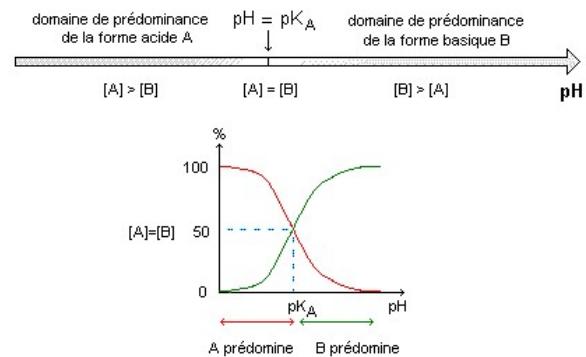
Soit une solution aqueuse contenant un couple acide base AH/A^- , on a :

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} \quad \text{implique que } \underline{\hspace{10cm}}$$

D'où

On en déduit que :

- Pour le $\text{pH} = \text{p}K_a$, les concentrations de la forme acide AH et de la forme basique A^- de ce couple sont égales.
- Pour $\text{pH} < \text{p}K_a$, la _____.
- Pour $\text{pH} > \text{p}K_a$, la _____.



Exemples :

Représenter le diagramme de prédominance du couple acide éthanoïque ($\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$)/ion éthanoate ($\text{H}_3\text{C}-\text{COO}^-$) de $\text{p}K_a = 4,8$:

Représenter le diagramme de prédominance du couple ion éthylammonium ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$)/éthanamine ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) de $\text{p}K_a = 10,7$:

EXERCICE : DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'ACIDITÉ D'UN INDICATEUR COLORÉ LE VERT DE BROMOCRÉSOL

Le vert de bromocrésol est un indicateur coloré acido-basique. C'est un couple acide-base dont l'acide HInd et la base Ind^- possèdent deux couleurs différentes : la forme acide est jaune tandis que la forme basique est bleue.

Le but de cet exercice est de déterminer la valeur de la constante d'acidité du vert de bromocrésol par deux méthodes différentes.

1. Détermination de la constante d'acidité du vert de bromocrésol par pH-métrie.

On dispose d'une solution commerciale S de vert de bromocrésol à 0,02 % en solution aqueuse. La concentration molaire en soluté apporté de cette solution est $c = 2,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Après avoir étalonné un pH-mètre, on mesure le pH d'un volume $V = 100,0 \text{ mL}$ de la solution S, on trouve un pH égal à 4,2.

1.1. Écrire l'équation de la réaction de l'acide HInd avec l'eau.

1.2. Calculer la valeur de l'avancement final x_f de la réaction entre l'acide HInd et l'eau (on pourra s'aider d'un tableau descriptif de l'évolution du système chimique).

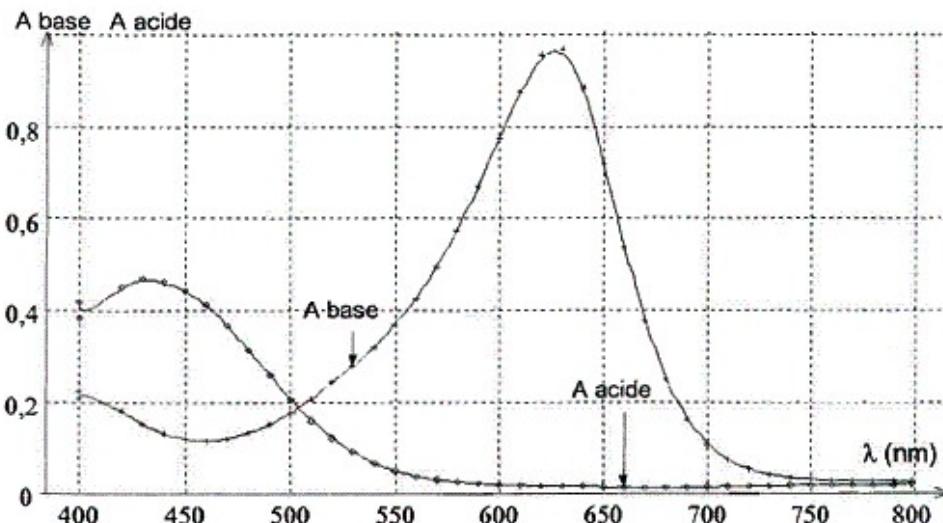
1.3. Calculer le taux d'avancement final τ de cette réaction. La transformation de l'acide HInd avec l'eau est-elle totale ?

1.4. Établir l'expression de la constante d'acidité K_A de l'indicateur en fonction du pH de la solution et de la concentration molaire en soluté apporté c de la solution S.

1.5. Calculer la valeur de K_A . En déduire la valeur du pK_A du vert de bromocrésol.

2. Détermination de la constante d'acidité du vert de bromocrésol par spectrophotométrie.

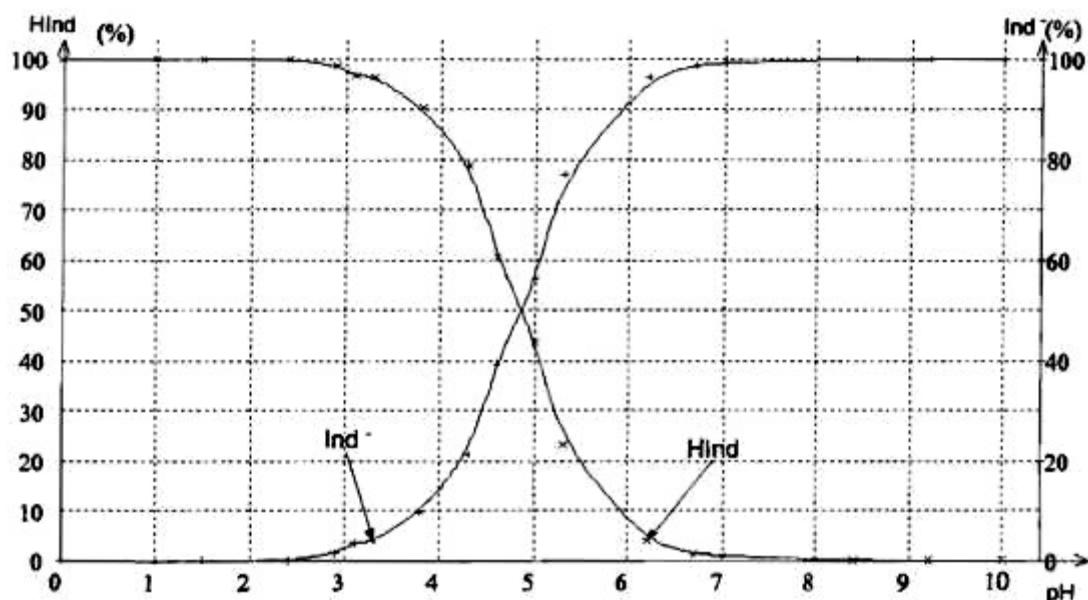
À l'aide d'un spectrophotomètre, on relève l'absorbance des formes acide et basique du vert de bromocrésol. On obtient les courbes suivantes :



2.1.À quelle longueur d'onde λ faut-il régler le spectrophotomètre afin que l'absorbance de la forme acide soit quasiment nulle et celle de la forme basique du vert de bromocrésol soit maximale ?

2.2. On utilise seize solutions de volumes identiques mais de pH différents dans lesquelles on ajoute le même volume de la solution commerciale S de vert de bromocrésol. Après avoir réglé le spectrophotomètre, on mesure l'absorbance de ces seize solutions (résultats voir tableau).

À partir des mesures du tableau précédent, il est possible de calculer les pourcentages de forme acide et de forme basique présentes dans chacune des seize solutions et ainsi de construire le diagramme de distribution des espèces du couple $HInd/Ind^-$.



2.3. En quel point du diagramme de distribution des espèces a-t-on $[HInd] = [Ind^-]$? En déduire la valeur du pK_A du vert de bromocrésol.

2.4. Tracer le diagramme de prédominance du couple $HInd/Ind^-$.

2.5. Évaluer, à l'aide du tableau, l'intervalle des valeurs de pH pour lesquelles le vert de bromocrésol prend sa teinte sensible. Comment appelle-t-on cet intervalle ?

On considère que le vert de bromocrésol prend sa teinte acide lorsque $\frac{[HInd]}{[Ind^-]} > 10$ et qu'il prend sa teinte basique lorsque $\frac{[Ind^-]}{[HInd]} > 10$.

2.6. En utilisant la relation $pH = pK_A + \lg \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}$, déterminer par le calcul l'intervalle de pH pour lequel $[HInd]$ et $[Ind^-]$ sont considérées voisines. Comparer cet intervalle à celui évalué précédemment.