

ANNALES CHIMIE ANA 1 P2

Plan :

P2 Septembre 2008

P2 Janvier 2008

P2 Janvier 2005

<http://limogespharma.free.fr>

P2 Septembre 2008

1/ Question de cours :

Constantes globales et partielles de formation des complexes

a) définitions

b) relations

c) le cas particulier du pH

2/ Exercice 1 :

On cherche à regarder le diagramme de prédominance des espèces de diacides, sachant que c'est la forme intermédiaire qui n'est pas ionisée.

a) diacide 1 $pK_{a1} = 2$ $pK_{a2} = 6$

b) diacide 2 $pK_{a1} = 3$ $pK_{a3} = 4,5$

1) Calculez les % des formes intermédiaires aux pH correspondant à $(pK_{a1} - pK_{a2})/2$

2) Tracez ces diagrammes à partir d'au moins 3 points remarquables que vous décrirez.

3) Quelles sont les hypothèses sous-entendues que vous avez utilisées lors de la résolution de la question 1 ?

3/ Exercice 2

On simule un des systèmes tampon du sang avec le couple acide carbonique/carbonate de sodium de $pK_a=6,1$. Le poids moléculaire de l'acide carbonique est facile à calculer (CO_3H_2), celui du carbonate de sodium également. On exploite ces deux composés pour fabriquer un système tampon analogue au plasma dont l'osmolarité doit être environ de 300 mOsm. On disposera de chlorure de sodium. Si on cherche à fabriquer une solution de pH=5,9, quelle quantité d'acide carbonique et de carbonate de sodium faut-il préparer pour un litre de solution isotonique ? Quelle sera la quantité de NaCl ajoutée ?

P2 Janvier 2008

1/ Question de cours : (6pts) : Complexations d'origine entropique ou enthalpique. Décrire et expliciter à partir de vos connaissances en thermodynamique les deux principaux modes de complexation. Donnez quelques exemples. (400 mots maximum)

2/ Exercice I : (7pts)

On imagine un tétracide donnant en solution des formes suivantes H_3A^{2+} , H_2A^+ , HA et A^- .

1. Donnez les définitions des $\alpha_{H_3A^{2+}}$, $\alpha_{H_2A^+}$, α_{HA} et α_{A^-} . (1pt)
2. Les trois pK_a concernés sont 5,95 puis 6,1 puis 9,2
 - a) le calcul exact des 4α peut devenir complexe. Que peut-on penser des ΔpK_a quand aux pourcentages des formes H_3A^{2+} et H_2A^+ dans la zone de pH supérieure à 5,9 ? (2pts)
 - b) Si on imagine que la forme H_2A^+ est négligeable devant H_3A^{2+} et HA dans la zone de pH de 5,8 à 6,2, on peut alors considérer notre tétracide comme un triacide simplifié. Tracez donc le diagramme de prédominance de cet acide dans la zone de pH alcalin. (2pts)
 - c) Quelles hypothèses simplificatrices pouvez-vous faire ? (2pts)

3/ Exercice II (7pts)

On veut utiliser un triacide pour en faire un système tampon biologique dont le pH serait de 7,4. Ce triacide a comme pK_a 5,95 ; 6,1 et 9,2.

1. Il est possible d'assimiler ce triacide à un diacide, pourquoi ? (1pts)
2. Si on a affaire à un diacide, calculez le pH isoionique de la solution à une concentration de 0,5 Moles/L. (2pts)
3. On décide d'utiliser ce triacide pour en faire une solution tampon à pH = 7,4.
 - a) Utilise-t-on de l'acide HCl ou de la soude NaOH ? (0,5 pts)
 - b) On part d'une solution 0,1 Molaire, et on cherche à faire 1L de solution tampon. Quel volume d'acide faible mélanger à quel volume d'acide ou de base forte (5N) ? Quelle quantité d'eau rajouter pour obtenir 1L de solution 0,05M à pH = 7,4 ? (3,5 pts)

P2 Janvier 2005

1/ Exercices (14pts)

- A) Soit un diacide de forme intermédiaire HA , cette forme intermédiaire est maximale à $pH=6$ et la différence des pK_a correspondant aux équilibres A^-/HA et HA/H_2A^+ est de 2,5.
- a) Déterminer des pK_a considérés, donner rapidement les hypothèses qui vous ont conduit à ces valeurs (2pts)
 - b) Tracer le diagramme de prédominance des espèces d'un tel diacide, donnez la formule générale des α_{HA} , α_{A^-} et $\alpha_{H_2A^+}$. Donnez un calcul du pourcentage de la forme HA à $pH=5$, et 6 et 7 (2pts)
 - c) Que se passerait-il à $pH=6$ si la différence des pK_a était de 5 ? (1pt) Calculez le α_{HA} dans ce cas à $pH=5$, et 6 et 7.
- B) On regarde le diagramme de prédominance de deux composés de la même famille chimique, tous les deux sont des diacides, tous les deux ont une forme intermédiaire HA . Pour le premier HA_1 , cette forme intermédiaire est maximale à $pH=4,5$