

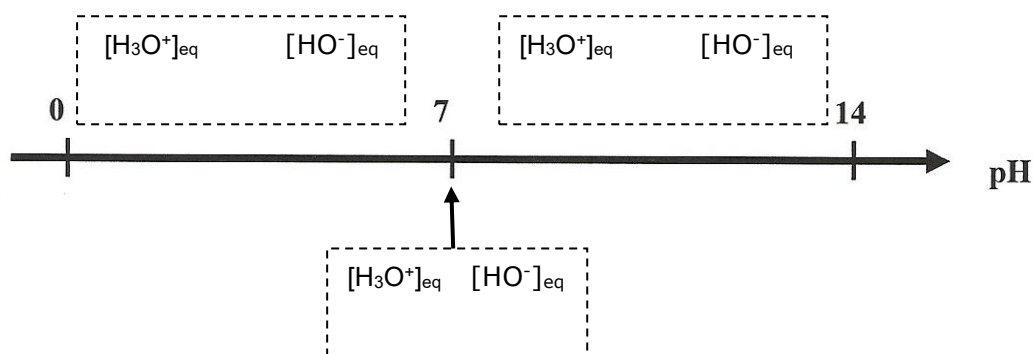
# Chapitre E2- Comparer les acides et les bases

## Activité 1 : De l'eau pure, vraiment ?

- Rappeler les deux couples acide-base dans lesquels l'eau est présente.
- En déduire l'équation de réaction acido-basique faisant intervenir l'eau comme unique réactif en accord avec les propriétés précédentes : c'est **l'autoprotolyse de l'eau**.

On rappelle qu'une eau pure à 25°C (distillée un grand nombre de fois) a une conductivité faible mais non nulle et un pH égal à 7,0.

- En déduire la valeur des concentrations en ions oxonium  $H_3O^+$  et hydroxyde  $HO^-$  dans l'eau pure.
- En déduire le caractère totale ou non totale de l'autoprotolyse de l'eau.
- Le produit ionique de l'eau**, noté  $K_e$ , est la constante d'équilibre associée à l'autoprotolyse de l'eau. A l'aide de vos connaissances, donner l'expression littérale de  $Q_{r,f} = K_e$  (Voir Modèle du chapitre E1) puis calculer la valeur de  $K_e$  à 25°C.
- La réaction d'autoprotolyse de l'eau a lieu dans toutes les solutions aqueuses. Compléter le diagramme suivant en indiquant, pour chaque domaine repéré par un cadre :
  - la comparaison des concentrations des ions hydronium et hydroxydes (mettre = ; < ; > ),
  - l'adjectif adapté pour qualifier les solutions aqueuses (mettre *neutre*, *acide* ou *basique*).



- On considère une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de pH = 2,8 et une solution aqueuse d'ammoniac de pH = 10,6. Calculer  $[H_3O^+]_{eq}$  puis  $[HO^-]_{eq}$  pour ces deux solutions.

## Activité 2 : Des acides... plus ou moins

On cherche ici à comparer les équilibres chimiques des mises en solution de différents acides.

Pour ceci on mesure le pH de 4 solutions de concentration en soluté apporté identique ( $C=5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) mais pour lesquelles l'espèce chimique acide est différentes.

- solution  $S_1$  d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ )
- solution  $S_2$  d'acide éthanoïque ( $CH_3COOH_{(aq)}$ )
- solution  $S_3$  d'acide lactique
- solution  $S_4$  d'acide méthanoïque ( $HCOOH_{(aq)}$ )

Les valeurs de pH sont données dans le tableau ci-dessous.

- À l'aide de vos connaissances et de l'activité précédente, **exprimer** en fonction du pH, du volume  $V$  et de  $C$ , la concentration  $[H_3O^+]$ , les avancements maximal et final ainsi que le taux d'avancement final de la réaction de mise en solution de l'acide. On pourra s'aider du tableau d'avancement fourni.

		pH	$[H_3O^+]_f$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$X_{max}$	$X_f$	Taux d'avancement final $\frac{X_f}{X_{max}}$
	Expressions littérales					
Valeurs pour les 4 solutions	1	1,3				
	2	3,0				
	3	2,6				
	4	2,5				

2. Remplir avec des valeurs numériques toutes les cases restantes du tableau.
3. En tenant compte de la définition d'un acide (espèce chimique capable de libérer un proton H<sup>+</sup>), indiquer :
  - lequel des 4 acides vous semble le plus acide
  - lequel des 4 acides vous semble le moins acide.
4. Proposer une définition pour un acide fort.
5. **Un acide qui n'est pas fort est dit faible.** Pour un tel acide, donner une **inégalité** entre C et [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>].
6. Classer les 4 acides étudiés dans cette activité par « force croissante ».
7. Par analogie, proposer une définition pour une base forte et pour une base faible.

		AH + H <sub>2</sub> O ⇌ A <sup>-</sup> + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>			
État initial	x = 0	n <sub>a</sub> =	solvant		
État intermédiaire	x				
État final si totale	X <sub>max</sub>				
État final réel	X <sub>f</sub>				

### Activité 3 : Savoir classer les acides faibles entre eux...

L'activité 2 a mis en évidence le fait que l'acide éthanoïque est un acide faible. Cela signifie que sa réaction avec l'eau conduit à un état d'équilibre : on appelle **constante d'acidité**, notée **K<sub>a</sub>** du couple acide/base la constante d'équilibre associée à la réaction de l'acide avec l'eau.

1. A partir des résultats obtenus dans l'activité précédente, exprimer la constante d'acidité K<sub>a</sub> pour un couple quelconque AH/A<sup>-</sup> en fonction de [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] et de C.
2. Calculer cette valeur pour le couple CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H / CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, puis pour le couple HCO<sub>2</sub>H / HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>.
3. Compléter la phrase suivante qui permet de classer les acides selon la valeur de K<sub>a</sub> :  
*Plus K<sub>a</sub> est grand, plus l'acide du couple est .....*
4. Sachant que pK<sub>a</sub> = -log(K<sub>a</sub>), calculer les valeurs manquantes dans le tableau ci-dessous puis classer les 3 acides proposés.

valeurs de constantes d'acidité Ka ou pKa à 25 °C

Couple acide/base	K <sub>a</sub>	pK <sub>a</sub>
HCOOH <sub>(aq)</sub> / HCOO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>		3,80
CH <sub>3</sub> COOH <sub>(aq)</sub> / CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> <sub>(aq)</sub>	1,58x10 <sup>-5</sup>	
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> <sub>(aq)</sub> / NH <sub>3</sub> <sub>(aq)</sub>	6,31x10 <sup>-10</sup>	

### Activité 4 : Peut-on prévoir le pH d'une solution contenant un acide ?

#### 1. Expression du pH d'une solution d'acide fort

On considère une solution aqueuse d'acide fort AH de concentration en soluté apporté notée C. Le volume total de la solution obtenue est noté V.

- a) Donner l'expression de [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>f</sub>
- b) En déduire l'expression du pH d'une solution aqueuse d'acide fort.
- c) Calculer le pH d'une solution d'acide fort de concentration C<sub>a</sub> = 5,0x10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup>.

#### 2. Expression du pH d'une solution de base forte

A partir de l'équation de la réaction d'une base forte A<sup>-</sup> avec l'eau et d'un raisonnement, établir l'expression du pH en fonction de pK<sub>e</sub> et de C<sub>b</sub>, concentration en soluté apporté de la base forte.

#### 3. Détermination du pH d'une solution d'acide faible

- a) La relation établie en 1.b n'est plus valable dans le cas d'un acide faible mais rappeler l'inégalité qu'on peut écrire.
- b) Rappeler l'expression de la constante d'acidité en fonction de [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>f</sub> et C, simplifier l'écriture de cette expression en posant [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]<sub>f</sub> = h puis établir une équation du 2<sup>nd</sup> degré dont h est la solution.
- c) Remplacer par les valeurs de K<sub>a</sub> = 1,58x10<sup>-5</sup> et C<sub>a</sub> = 5,0x10<sup>-2</sup> mol·L<sup>-1</sup> puis rechercher la valeur de h > 0.
- d) Calculer le pH de cette solution d'acide éthanoïque faible et comparer à la mesure faite à l'activité 2.

## Activité 5 : Acides et bases faible en solution : comparons pH et pKa !

.....

1. Rappeler l'expression de la constante d'acidité  $K_a$  d'un couple  $AH/A^-$ . En déduire la relation entre le pH d'une solution aqueuse d'un acide AH, la constante d'acidité  $K_a$  du couple et le rapport  $\frac{[A^-]}{[AH]}$ .

On utilisera la propriété suivante du logarithme :  $\log(ab) = \log(a) + \log(b)$

2. a) Quelle est l'expression de  $K_a$  lorsque dans la solution  $[AH] = [A^-]$  ?

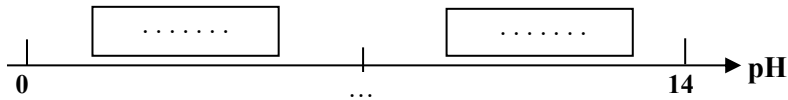
b) Comparer pH et  $pK_a$  si : - AH prédomine, cad si  $[AH] > [A^-]$

-  $A^-$  prédomine, cad si  $[AH] < [A^-]$  (rappel  $\log(x) > 0$  si  $x > 1$ )

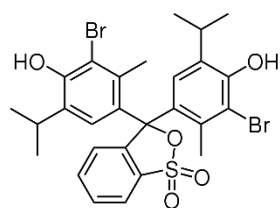
### 3. Diagramme de prédominance d'un couple $AH/A^-$

On appelle diagramme de prédominance la représentation, sur un axe gradué en pH, de l'espèce prédominante d'un couple donné. Une espèce A est prédominante devant une espèce B si  $[A] > [B]$ .

Compléter le diagramme de prédominance ci-dessous d'un couple  $AH/A^-$  de constante d'acidité  $K_a$ .



## Activité 6 : En savoir plus qu'avec un diagramme de prédominance...

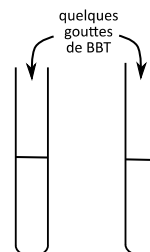


Le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur coloré acide/base. Sa structure est complexe (cf ci-contre sa représentation topologique) et nous choisissons de le noter ici  $HIn/In^-$ . Le BBT désigne le couple : c'est aussi bien l'acide que la base conjuguée. On cherche ici à estimer la proportion de chacune des deux formes en fonction du pH de la solution. Pour ceci on utilise des mesures d'absorbance.

### A. Les différentes teintes du bleu de bromothymol

Verser dans un tube à essais environ 1 ou 2 mL d'une solution (très acide) de dihydrogénophosphate de sodium ( $Na^+ + H_2PO_4^-$ ) et ajouter quelques gouttes de solution de BBT ; dans un autre tube verser environ 1 ou 2 mL de soude, qui est une solution d'hydroxyde de sodium ( $Na^+ + HO^-$ ) (solution très basique) et quelques gouttes de BBT.

1. Quelle est la couleur de l'acide  $HIn$  ?
2. Quelle est la couleur de la base  $In^-$  ?



### B. Relations entre les concentrations de $HIn$ et $In^-$ et l'absorbance

On donne ci-contre les spectres d'absorption des deux formes du BBT en fonction de la longueur d'onde.

Les colorimètres disponibles peuvent faire des mesures aux longueurs d'ondes : 470 – 525 – 570 – 590 – 605 – 626 – 660 nm

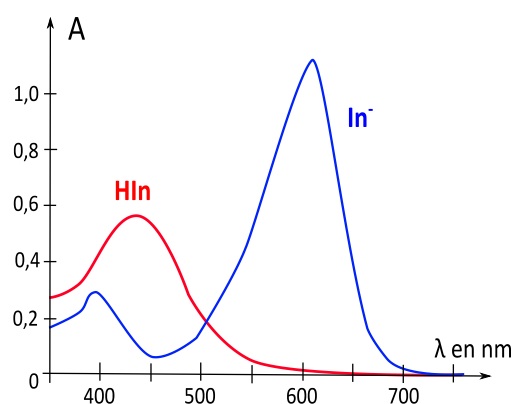
On choisit la longueur d'onde **605 nm** pour que l'absorbance mesurée ne dépende que de la forme bleue  $In^-$  du BBT et que ce soit suffisamment sensible.

1. Écrire la loi de Beer-Lambert pour cette longueur d'onde en fonction de  $[In^-]$ . (on note cette relation ❶)

Vous disposez d'une solution de BBT de concentration  $C$ .

2. La quantité de matière se conservant, on peut écrire, quel que soit le pH :  $n_{BBT\ ini} = n_{HIn\ f} + n_{In^- \ f}$ .

Pour un volume  $V$  constant, en déduire l'expression de  $[HIn]_f$  en fonction de  $C$  et  $[In^-]_f$ . C'est la relation ❷.



### C. Tracé du diagramme de distribution du couple $HIn/In^-$

Plusieurs solutions  $S_i$ , de pH et donc de couleurs différentes, sont fabriquées par les binômes de la classe. On mesure leur pH et leur absorbance à  $\lambda = 605\text{ nm}$ .

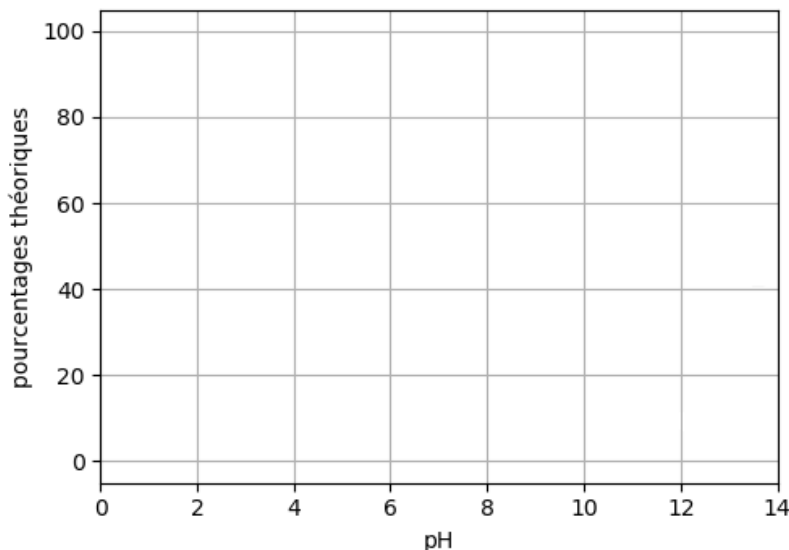
On en déduit  $[In^-]$  par la relation ❶, puis  $[HIn]$  par la relation ❷.

On tracera finalement le graphe représentant ces deux pourcentages, celui d'acide et celui de base en fonction du pH : c'est le **diagramme de distribution** du couple  $HIn/In^-$ .

1. À l'aide de vos connaissances, tracer sur le diagramme ci-contre et avec deux couleurs différentes les limites des deux courbes
  - lorsque le pH est proche de 0
  - lorsqu'il est proche de 14.

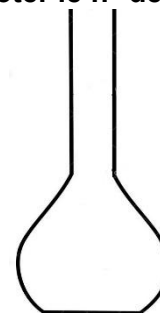
Pour tracer ce diagramme expérimentalement, on va collectivement fabriquer 16 solutions de pH différents (en faisant différents mélanges de base et acide) puis pour chaque solution :

- mesurer le pH
- mesurer l'absorbance pour connaître la concentration et donc le pourcentage de  $In^-$ .



**3.1 Protocole. Attention, chaque binôme va préparer 2 solutions. Noter le n° de votre groupe : . . . . .**

- A l'aide d'une pipette jaugée, introduire 2,0 mL de solution de BBT de concentration  $C$  dans une fiole jaugée de 50,0 mL.
- Ajouter avec une pipette jaugée 10,0 mL d'une solution de dihydrogénophosphate de sodium ( $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) de concentration  $C_A = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- **Les deux solutions différentes** diffèrent par les volumes différents  $V_i$  de soude de concentration  $C_S = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Les deux volumes de soude sont ajoutés à l'aide d'une burette graduée.
- Compléter chaque fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et homogénéiser. Verser le contenu de chaque fiole dans un bécher et noter la valeur de  $V_i$  sur celui-ci.
- Les solutions préparées seront mutualisées avec les autres groupes.
- Mesurer l'absorbance  $A$  et le pH des différentes solutions et noter vos résultats dans le tableau.



2,0 ml de BBT

10,0 mL ( $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) $V_i$  de soude ( $\text{Na}^+ + \text{HO}^-$ )


Eau jusqu'à 50 mL

GROUPE	1	2	3	4	5	6	7	8
$V_i$ (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7
pH								
A								
$V_i$ (mL)	8	9	10	11	12	13	14	15
pH								
A								

Pour tracer l'évolution des pourcentages de  $\text{HIn}$  et  $\text{In}^-$  en fonction du pH, on utilise un script Python fourni mais à compléter.

**3.2. Recopie des valeurs**

Télécharger puis ouvrir le script Python disponible sur [www.prof-vince.fr](http://www.prof-vince.fr) puis effectuer le travail n°1.

 **Travail n°1-** Dans le script, recopier les valeurs de pH et d'absorbance pour les différentes solutions.

**3.3. Tracé du diagramme de distribution expérimental**

La concentration  $C$  en BBT peut être considérée comme la concentration en  $\text{In}^-$  lorsque le pH est très fort.

Ainsi  $C = [\text{In}^-]_{\text{max}}$  où  $[\text{In}^-]_{\text{max}} = A_{\text{max}} / k$ .

- En déduire l'expression du pourcentage de la base  $\text{In}^-$ , noté  $\mathbf{p(\text{In}^-)}$ , en fonction de  $A$  et  $A_{\text{max}}$ .
- En déduire ensuite l'expression du pourcentage de l'acide  $\text{HIn}$ , noté  $\mathbf{p(\text{HIn})}$ , en fonction de  $A$  et  $A_{\text{max}}$ .



**Travail n°2-** Définir en langage Python la valeur de  $A_{\text{max}}$ , puis les expressions des pourcentages. Exécuter le programme Python pour observer les points issus des mesures.

**3.4. Tracé du diagramme de distribution théorique et estimation du  $\text{pK}_a$** 

À partir de la relation  $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a}$  et de la relation  $C = [\text{A}^-] + [\text{AH}]$ ,

exprimer  $[\text{AH}]$  en fonction de  $C$ ,  $\text{pK}_a$  et pH :

puis le pourcentage d'acide en fonction de  $\text{pK}_a$  et pH :



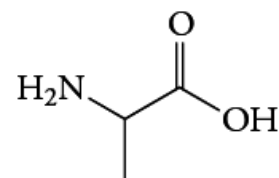
**Travail n°3-** Compléter les deux expressions théoriques des pourcentages en acide et en base. Exécuter le programme Python pour comparer le diagramme théorique et les points issus des mesures. Ajuster la valeur de  $\text{pK}_a$  pour que l'accord entre théorie et expérience soit le plus important possible.

**Activité 7- Application : Diagramme de prédominance d'un acide  $\alpha$ -aminé**

Le pH d'une solution d'alanine de concentration  $C = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  est 6,1.

Les  $\text{pK}_a$  de cet acide  $\alpha$ -aminé sont 2,4 et 9,9.

On donne ci-contre la formule topologique de l'acide  $\alpha$ -aminé.



1. Écrire la formule semi développée de l'alanine. Entourer les deux groupes caractéristiques de cette molécule puis nommer les fonctions correspondantes. Préciser le caractère acide ou basique de chacune de ces fonctions.
2. Pour chacune de ces fonctions écrire le couple A/B correspondant, on notera R le reste de la molécule.
3. En solution aqueuse, un transfert **intramoléculaire** d'un proton  $\text{H}^+$  peut se produire : il se forme un amphion. Indiquer le groupe qui peut céder ce proton. Indiquer le groupe qui peut capter ce proton. En déduire la formule semi-développée de **l'amphion** (*espèce électriquement neutre sur laquelle il apparait 2 charges électriques opposées*).
4. Expliquer pourquoi l'amphion est un ampholyte. Écrire les deux couples acide/base auxquels il appartient.
5. Établir le diagramme de prédominance de l'alanine.
6. Justifier à l'aide de ce diagramme, la forme sous laquelle se trouve l'alanine en solution.
7. On souhaite que le pH augmente jusqu'à 9,9. Indiquer si on doit ajouter un acide fort ou une base forte.
8. Indiquer la particularité de la solution obtenue de  $\text{pH} = 9,9$ .