

## Introduction

- Prérequis : notion abordées en classe de première (enseignement de spécialité : Tableau d'avancement, avancement final, avancement maximal, caractère total ou non total d'une transformation, équivalence) + notion chimique de pH + notion mathématique de logarithme
- Objectifs disciplinaires :
  - Écrire, avec un nombre adapté de chiffres significatifs, le résultat d'une mesure. Comparer, le cas échéant, le résultat d'une mesure  $m_{mes}$  à une valeur de référence  $m_{ref}$  en utilisant le quotient  $|m_{mes}-m_{ref}|/u(m)$  où  $u(m)$  est l'incertitude-type associée au résultat.
  - Transformation modélisée par des transferts d'ion hydrogène  $H^+$  : acide et base de Brønsted, couple acide-base, réaction acide-base.
  - Espèce amphotère.
  - Utiliser la fonction logarithme décimal et sa réciproque
  - Titration avec suivi pH-métrie
  - état d'équilibre chimique
  - Constante d'acidité  $K_a$  d'un couple acide-base, produit ionique de l'eau  $K_e$ .
  - Solutions courantes d'acides et de bases
  - Diagrammes de prédominance et de distribution d'un couple acide-base ; espèce prédominante.

Etude des acides et des bases en solution aqueuse capitale car les réactions acido-basiques sont centrales dans de nombreux procédés qu'ils soient organiques (digestion des aliments par l'estomac et l'intestin) ou inorganique (dégorgement des bouchons dans les éviers). Le cours d'aujourd'hui va donc s'intéresser aux acides et bases et plus particulièrement à ceux qualifiés de faibles.

Mais tout d'abord, rappelons quelques notions fondamentales concernant les acides et les bases ainsi que le pH.

## I – Rappels

### 1) Acides et Bases

- Définition d'un acide et d'une base au sens de Brønsted :
  - un acide AH est une espèce chimique capable de libérer au moins un proton  $H^+$
  - une base  $A^-$  est une espèce chimique capable de capter au moins un proton  $H^+$
- Un acide AH et une base  $A^-$  relié par l'échange d'un proton s'appelle un couple acide/base. On dit que  $A^-$  est la base conjuguée de AH et vice versa.
- Exemple de couple acide/base :  $CH_3COOH/CH_3COO^-$ ,  $HCl/Cl^-$ ,  $H_3O^+/H_2O$ ,  $H_2O/HO^-$ ...etc

### 2) Réaction acido-basiques

Un acide réagit avec une base pour former la base conjuguée de l'acide et l'acide conjugué de la base :  $A_1H + A_2^- = A_1^- + A_2H$ . Par exemple (l'acide nitrique - acide fort),  $HNO_3 + H_2O = NO_3^- + H_3O^+$ .

### 3) pH

Le pH (potentiel hydrogène) sans unité d'une solution aqueuse est définie par  $-\log([H^+]/c_0)$  avec  $c_0$ , la concentration de référence (1 mol/L) et  $[H^+]$  en mol/L. Le pH est compris entre 0 et 14. Une solution ayant un pH inférieur à 7 est dite acide,  $= 7$  est dite neutre et  $>7$  est dite basique.

Intéressons nous à présent à la définition d'un acide et d'une base faible. Pour cela, étudions dans un premier temps le pH de deux acides différents ...

## II – Acides et bases faibles (~8min)

### 1) Expérience 1 (faire le schéma de l'expérience au tableau avant)

On prend une première solution d'acide chlorhydrique HCl à une concentration  $10^{-3}$  mol/L. On en mesure le pH.

On fait de même avec une solution d'acide éthanóïque CH<sub>3</sub>COOH à la même concentration.

Hypothèse: Si toutes les formes acides se transforment en forme basique en créant un ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, alors le pH de nos deux solutions doit être le même car on a introduit la même quantité de matière d'espèce acide dans chaque fiole.

	HCl	H <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
État initial	$n_0$	excès	0	0
État final	0	excès	$n_0$	$n_0$

	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
État initial	$n_0$	excès	0	0
État final	0	excès	$n_0$	$n_0$

Selon notre hypothèse, on a donc  $pH = -\log([H_3O^+]) = -\log(c_0)$  avec  $c_0 = n_0/V_0$

Le pH attendu pour nos solutions est donc de  $pH = -\log(10^{-3}) = 3$ .

### Réalisation de l'expérience

Mesure  $pH(HCl) = \dots$  et  $pH(CH_3COOH) = \dots$

Exploitation de l'expérience : Le pH de la solution d'acide chlorhydrique est bien égal à 3. Cela veut dire que tout l'acide chlorhydrique HCl s'est décomposé en H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> : on dit que la réaction étudiée est totale. Par contre, le pH de la seconde solution est supérieur à celui attendu. Cela veut dire que la concentration en ion [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] dans la solution est inférieure à celle attendue (car log est une fonction croissante et on a un -). Donc dans notre solution d'acide acétique, toutes les formes acides ne sont pas devenues basiques.

### 2) Equilibre chimique:

On peut donc déduire de l'expérience précédente, qu'il existe deux catégories d'acides.

Tout d'abord, il existe ceux qui réagissent de manière totale avec l'eau comme l'acide chlorhydrique. On dit que leur réaction avec l'eau est totale. On note une réaction totale avec une simple flèche. On voit qu'à la fin de la réaction on a plus qu'une seule espèce chimique en dehors de l'eau.

(Equation  $AH + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$  + schéma sur diapo)

Ce type d'acide est appelé est un acide fort.

Il en va de même pour les bases qui réagissent totalement avec l'eau : on parle de base forte. Un exemple d'acide fort est HCl comme on vient de le voir et un exemple de base forte est la soude NaOH qui donne des ions  $HO^-$  en solution.

Ensuite, il existe ceux qui réagissent de manière limitée (non totale) avec l'eau comme l'acide éthanóique. On dit que leur réaction avec l'eau est un équilibre chimique. On note cet équilibre par une double flèche. On voit qu'à la fin de la réaction il nous reste à la fois de l'acide et de la base conjuguée.

(Equation  $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$  + schéma sur diapo)

Ce type d'acide est appelé est un acide faible.

Il en va de même pour les bases qui réagissent totalement avec l'eau : on parle de base faible. Un exemple d'acide faible est  $CH_3COOH$  comme on vient de le voir et un exemple de base faible est l'ammoniac  $NH_3$ .

### 3) Constante d'acidité

Les acides et les bases faibles ne réagissent pas tous en même proportion avec l'eau. C'est pourquoi, on utilise une constante d'acidité pour décrire leur force.

On définit la constante d'acidité  $K_a$  comme la constante d'équilibre de la réaction d'un acide AH avec de l'eau. Cette constante, sans unité et (in)dépendante uniquement de la température peut être écrit sous la forme :  $\frac{[A^-][H_3O^+]}{[AH]c_0}$  avec  $c_0$  la concentration de référence qui vaut 1 mol/L et les concentrations en mol/L.

Comme la constante d'acidité  $K_a$  est une constante d'équilibre, elle quantifie directement le fait que l'acide réagisse plus ou moins avec l'eau, et donc la force de l'acide.

A partir de cette constante, on peut définir le  $pK_a$  d'un couple acide/base :  $pK_a = -\log(K_a)$ . +échelle des  $pK_a$  (avec différents exemples) + Donc on voit sur cette échelle que plus le  $pK_a$  d'un couple acide/base est grand et plus la base est forte, alors que plus le  $pK_a$  est petit et plus l'acide sera fort.

### 4) Cas particulier de l'eau

Réaction d'autoprotolyse de l'eau ( $H_2O + H_2O = H_3O^+ + HO^-$ ) de produit ionique  $K_e = 10^{-14}$  donc  $pK_e = 14$  ( $K_e$  est une constante à une température fixée).

On va à présent aborder les notions de diagramme de prédominance et de distribution d'un couple acide faible/ base faible. Pour commencer, nous allons mesurer le pH de différents mélanges d'acide éthanóique et d'éthanoate de sodium.

## III – Diagramme de prédominance et de distribution

### 1) Expérience (p209 Physique-Chimie, Terminale, Spécialité, Hatier, 2020).(idem)

On prépare des mélanges d'acide éthanóique ( $CH_3COOH$ ) et d'éthanoate de sodium ( $CH_3COO^-Na^+$ ) à différents rapports de concentration.

Pour cela, on prend deux solutions d'acide éthanóique et d'éthanoate de sodium de même concentration ( $10^{-2}$  mol/L) et on en prélève des volumes différents.

Mélange	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5
Volume $V_1$ de $\text{CH}_3\text{COOH}$	5,0 mL	10,0 mL	15,0 mL	20,0 mL	25,0 mL
$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{V_1 \cdot 10^{-2}}{0,05}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$2,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$4,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L
Volume $V_2$ de $\text{CH}_3\text{COO}^-$	45,0 mL	40,0 mL	35,0 mL	30,0 mL	25,0 mL
$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{V_2 \cdot 10^{-2}}{0,05}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$8,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$7,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$6,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L	$5,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L
Rapport des concentrations $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$	9	4	2,33	1,5	1
pH mesuré					

Puis, on trace le pH mesuré en fonction de  $\log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$ .

(Ne faire qu'un seul point en direct – celui de rapport 1)

#### Exploitation :

On observe que le pH mesuré dépend de la concentration relative de l'acide et de la base. Plus la concentration en acide augmente et plus le pH diminue.

On peut raisonnablement penser que nos points peuvent être modélisés par une droite. Donc on ajoute un fit linéaire du type  $\text{pH} = A \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right) + \text{constante}$ .

On obtient  $A \sim 1$  et constante = ... . Cette constante est appelée le pKa d'un couple acide/base. C'est une valeur propre au couple acide-base étudié.

Ici, on obtient  $\text{pKa} = \dots$  soit  $K_a = \dots$  ce qui est cohérent avec la valeur théorique de la constante d'acidité du couple  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ , qui est de ... (source : ...)

On observe par ailleurs que  $\text{pH} = \text{pKa}$  lorsque  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{CH}_3\text{COOH}]$ , que  $\text{pH} < \text{pKa}$  lorsque  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] < [\text{CH}_3\text{COOH}]$  et que  $\text{pH} > \text{pKa}$  lorsque  $[\text{CH}_3\text{COO}^-] > [\text{CH}_3\text{COOH}]$ .

Le pKa de chaque couple acide base est différent, car il tient compte du fait que chaque acide ne réagit pas avec la même force avec l'eau. Certains acides vont beaucoup réagir avec l'eau pour former des formes basiques. Dans ce cas, leur pKa sera petit. Si l'acide réagit moins avec l'eau, alors le pKa du couple sera grand.

On peut donc construire pour chaque couple ce qu'on appelle un diagramme de prédominance.

## 2) Théorie : Diagramme de prédominance

D'après la relation  $\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}\right)$  donnant le pH d'une solution les espèces  $\text{AH}/\text{A}^-$  d'acide et de base faible en solution, il est possible de construire un diagramme résumant les informations que l'on a tiré de notre expérience. Tout d'abord, on trace un axe de pH sur lequel on place le pKa du

couple étudié. Ensuite, on inscrit la forme dominante du couple acide/base étudiée selon le pH de la solution. Pour une solution de pH inférieur au pKa, la forme acide du couple domine (on rencontre plus de forme acide que de forme basique dans la solution). A l'inverse, pour une solution de pH supérieure au pKa, la forme basique du couple domine (on rencontre plus de forme basique que de forme acide dans la solution). Et lorsque  $\text{pH} = \text{pKa}$ , la concentration  $[\text{A}^-]$  est égale à celle en  $[\text{AH}]$  et on a donc autant d'entités chimiques sous forme acide que sous forme basique dans notre solution.

Exemple : diagramme de  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  à partir du  $\text{pKa} = 4,8$  à  $25^\circ$  et identification partie acide et basique

Rmq : La relation  $\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}\right)$  n'est pas une relation à priori, elle peut être démontrée à partir de la définition de la constante d'acidité :

(demo)

### 3) Diagramme de distribution

Le diagramme de distribution d'un couple acide/base permet de préciser le rapport des fractions d'espèce basique et acide en fonction du pH de la solution étudiée.

(image)

Pour cela, il représente l'évolution le pourcentage de chaque forme en fonction du pH de la solution. Comme pour les diagrammes de prédominance, on constate qu'à  $\text{pH} = \text{pKa}$ , la concentration en acide est égale à celle en base.

### 4) Cas particulier des acides alpha aminés

Les acides alpha aminés sont des espèces chimiques qui constituent les protéines que l'on retrouve dans les protéines dans le corps humain. Les acides alpha-aminés comportant une fonction amine ( $-\text{NH}_2$ ) et une fonction acide carboxylique ( $-\text{COOH}$ ) portées par un même atome de carbone.

La fonction amine est une fonction basique appartenant au couple  $\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$  et la fonction acide carboxylique est une fonction acide appartenant au couple  $\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-$ . Ainsi, un acide alpha-aminé est à la fois acide et basique et son diagramme de prédominance possède ainsi trois domaines.

$\text{RCHNH}_3^+\text{COOH} / \text{RCHNH}_3^+\text{COO}^- / \text{RCHNH}_2\text{COO}^-$

Exemple du diagramme de l'alanine un acide alpha aminé non essentiel (cad que le corps humain est capable de le synthétiser lui-même) qui permet de fabriquer des protéines.  $\text{pKa}_1 = 2,2$  et  $\text{pKa}_2 = 9,8$ .

## V - Indicateurs colorés

Le bleu de bromothymol est ce qu'on appelle un indicateur coloré. Si on en verse un peu dans une solution de  $\text{pH} \sim 3$ , on voit que la solution devient jaune. Si on en verse dans une solution de  $\text{pH} \sim 10$ , la solution devient bleue et si on en verse dans une solution de  $\text{pH} \sim 7$ , la solution devient verte.

Exploitation :

Observation : Le bleu de bromothymol change de couleur selon le pH de la solution.

Pour une solution  $\text{pH} < 7$ , il est jaune. Pour une solution  $\text{pH} > 7$ , il est bleu. Et pour une solution  $\text{pH} \sim 7$ , il a une teinte qui est un mélange de jaune et de bleu : du vert.

Interprétation : En réalité, un indicateur coloré est un couple acide/base dont la forme acide a une couleur différente de la forme basique. Cette couleur dépend de la forme majoritaire. Ici, si  $[\text{HIn}] > [\text{In}^-]$ , le BBT prend une couleur jaune : la forme acide du BBT est donc jaune. Si  $[\text{HIn}] < [\text{In}^-]$ , le BBT prend une couleur bleue : la forme basique du BBT est donc bleue. Et si  $[\text{HIn}] \sim [\text{In}^-]$ , le BBT prend une couleur verte : jaune + bleu = vert, on a donc un mélange de la forme acide et de la forme basique du BBT.

### Théorie:

(tableau des indicateurs colorés et leur zone de virage)

Il existe différents indicateurs colorés. Les indicateurs colorés sont des couples acide/base noté  $\text{HIn}/\text{In}^-$ . La forme acide et la forme basique d'un indicateur coloré sont deux édifices chimique n'absorbant pas la même gamme de rayonnement et n'ayant donc pas la même couleur. Le passage de la teinte acide à la teinte basique (ou inversement) s'effectue dans ce qu'on appelle une zone de virage. Cette zone correspond à un intervalle de pH autour du  $\text{pK}_a$  du couple acide/base de l'indicateur coloré.

Les indicateurs colorés changent de couleur selon le pH de la solution aqueuse dans laquelle ils sont introduits. Introduits dans une solution de  $\text{pH} < \text{pK}_a$ , il prendra la couleur de sa forme acide. Dans une solution de  $\text{pH} > \text{pK}_a$ , il prendra la couleur de sa forme basique et dans une solution de  $\text{pH} \sim \text{pK}_a$ , il prendra une teinte mélangeant ses deux couleurs. Les indicateurs colorés peuvent donc être utilisés pour déterminer dans quelle partie du diagramme de prédominance d'un couple acide base on se trouve. Pour cela, il faut choisir un indicateur coloré ayant un  $\text{pK}_a$  proche de celui du couple acide/base étudié.

Application : couleur des hortensias selon l'acidité de la Terre. Si la Terre est acide, la fleur prendra une couleur bleu/violette ( $\text{pH} \sim 4,5$  à  $5$ ) et si elle est plus basique ( $\text{pH} \sim 6,8$  à  $7$ ), la fleur tendra vers le rose/rouge. C'est parce que les fleurs d'hortensia contiennent des espèces qui ont différentes couleurs selon le pH de leur environnement donc des indicateurs colorés !

Pour conclure ...

### Conclusion

- Acide faible et base faible réagisse avec l'eau selon un équilibre chimique (réaction non totale)
- Couple caractérisé par leur constante d'acidité qui caractérise la réaction plus ou moins forte de l'acide avec l'eau
- Diagramme de prédominance pour savoir forme acide ou basique prédominante suivant le pH d'une solution aqueuse
- Indicateurs colorés si bien choisis permettent de déterminer expérimentalement la forme prédominante d'un couple dans une solution de pH inconnu

Ouverture : titrage qui s'appuie sur les réactions acido-basiques ou ...

## Bibliographie

- "Chapitre 10 : Equilibres acido-basiques, Titrages", *Chimie PCSI Tout-en-un*, Bruno Fosset, Jean-Berard Baudin et Frédéric Lahitète, 6e édition, Dunod
- "Physique Chimie, Terminale, Enseignement de spécialité, programme 2020", collection espace, bordas éditeur
- "Physique-Chimie, Spécialité Terminale, Tout pour réussir l'épreuve de Physique-Chimie", Hélène Carvallo, Bréal by Studyrama.
- "Annexe : Programme de physique-chimie de terminale générale", *Bulletin officiel de l'éducation nationale*, url: [VoieG-PC-Terminale.pdf - Agrégation externe de physique-chimie option physique \(agregation-physique.org\)](#)