

Chapitre 13 : Réactions chimiques par échange de protons

Réaction chimique par échange de proton

Le pH : définition, mesure.

Théorie de Brønsted : acides faibles, bases faibles ; notion d'équilibre ; couple acide-base ; constante d'acidité K_a . Échelle des pK_a dans l'eau, produit ionique de l'eau ; domaines de prédominance (cas des acides carboxyliques, des amines, des acides α -aminés).

Réactions quasi-totales en faveur des produits :

- acide fort, base forte dans l'eau ;
- mélange d'un acide fort et d'une base forte dans l'eau.

Réaction entre un acide fort et une base forte : aspect thermique de la réaction. Sécurité.

Contrôle du pH : solution tampon ; rôle en milieu biologique.

Mesurer le pH d'une solution aqueuse.

Reconnaître un acide, une base dans la théorie de Brønsted.

Utiliser les symbolismes \rightarrow , \leftarrow et \rightleftharpoons dans l'écriture des réactions chimiques pour rendre compte des situations observées.

Identifier l'espèce prédominante d'un couple acide-base connaissant le pH du milieu et le pK_a du couple.

Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité.

Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide fort ou de base forte de concentration usuelle.

Mettre en évidence l'influence des quantités de matière mises en jeu sur l'élévation de température observée.

Extraire et exploiter des informations pour montrer l'importance du contrôle du pH dans un milieu biologique.

Introduction : Les notions d'acide et de bases ont évoluées au cours du temps :



Un acide a un goût aigre, il corrode les métaux, colore la teinture de tournesol en rouge et devient moins acide lorsqu'il est mélangé à une base.

Une base est visqueuse, colore la teinture de tournesol en bleu et devient moins basique lorsqu'elle est mélangée à un acide.

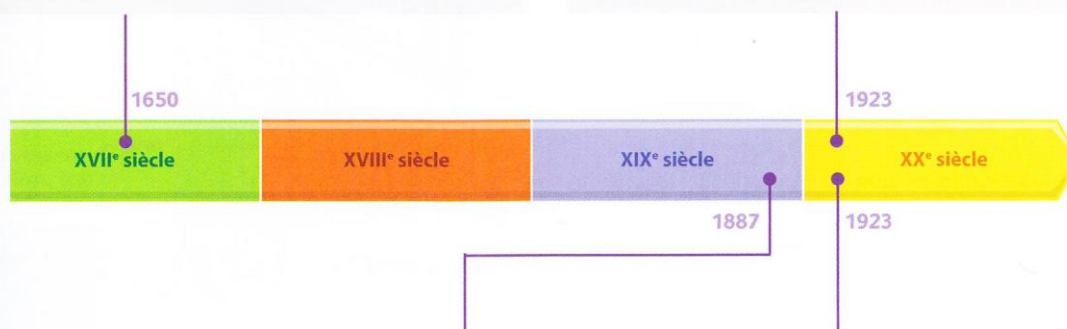
Définition de Robert Boyle.



Un acide est une espèce chimique susceptible de céder un proton H^+ .

Une base est une espèce chimique susceptible de capter un proton H^+ .

Définition de Johannes Brønsted (photo) et Thomas Martin Lowry.



Un acide est une espèce chimique susceptible de fournir des protons H^+ .

Une base est une espèce chimique susceptible de fournir des ions hydroxyde HO^- .

Définition de Svante August Arrhenius.



Une base partage un de ses doublets d'électrons pour se lier avec un acide.

Un acide partage un doublet d'électrons d'une base pour se lier à elle.

Définition de Gilbert Newton Lewis.

1) Le pH (potentiel Hydrogène) d'une solution aqueuse

1.1. Définition :

- Le pH est une grandeur sans unité qui quantifie l'acidité d'une solution aqueuse. Il est défini par :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{avec} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \text{ en mol/L}$$
- Cette relation est valable en **milieu dilué** : si $[\text{H}_3\text{O}^+] < 0,050 \text{ mol/L}$
- On a la relation réciproque : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$

- A 25 °C , le pH d'une solution aqueuse est compris entre **0 et 14**.

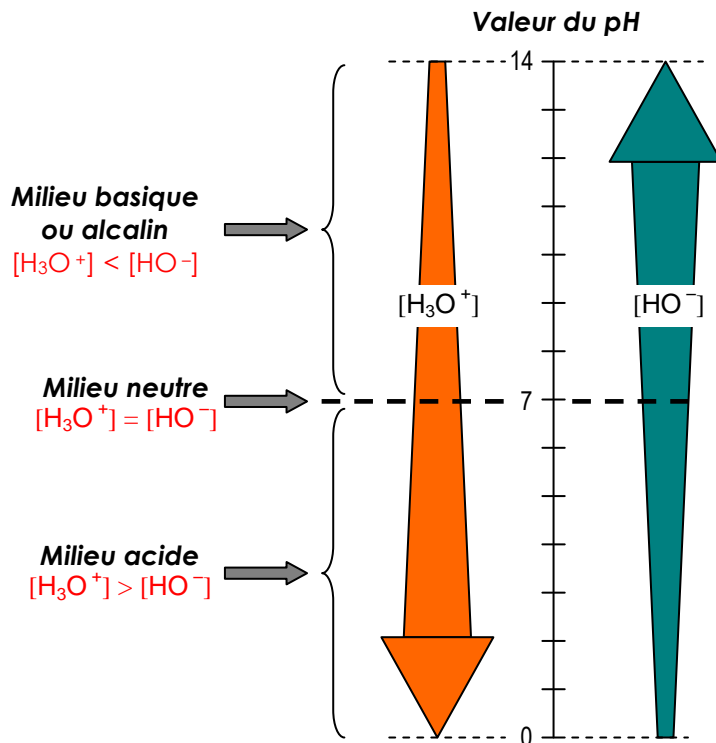
Exercice 1 :

- Calculer le pH d'une solution étiquetée $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- Le pH mesuré est en fait 1,72 , calculez $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

1.2. Mesure du pH :

- Le pH se mesure avec un indicateur coloré (à quelques unités près), avec un papier pH (à 1 unité près) ou avec un pH-mètre (à 0,05 unité près).

- Remarque : Un pH-mètre doit être au préalable étalonné avec 2 solutions étalons



- Précision : l'incertitude sur la mesure d'un pH est de 0,05 unité au maximum, voire de 0,1 unité.

Toute concentration déduite d'une mesure de pH doit être exprimée avec au maximum 2 chiffres significatifs

Exercice 2: Un pH-mètre mesure un pH = 5,5 . Connaissant l'incertitude sur la mesure de 0,05 unité, donnez un encadrement de la valeur de $[\text{H}_3\text{O}^+]$

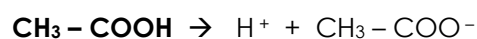
2) Acidobasicité de Brönsted(1879-1947)

2.1. Acide selon Brönsted :

- **Un acide est une espèce capable de céder au moins un proton H^+**



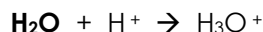
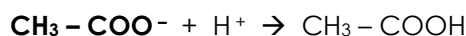
- Exemple : $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$
 $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$



2.2. Base selon Brönsted :

→ Une base selon Brönsted est une espèce capable de capter au moins un proton H^+
 $A^- + H^+ \rightarrow AH$

→ Exemple : $CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$
 $Cl^- + H^+ \rightarrow HCl$



2.3. Couples acide/base :

- On remarque que l'on passe de l'acide à la base par TRANSFERT de protons. Dans l'exemple précédent, les 2 équations peuvent se résumer à :



La double flèche signifiant que la réaction peut se faire dans les 2 sens.

Ces 2 espèces forment un COUPLE acide/ base :

→ Un couple acide/ base AH/A^- est défini par la DEMI EQUATION acido basique :



On dit que AH et A^- sont 2 espèces conjuguées l'une de l'autre

- Remarque : Pour certains couples , on peut écrire BH^+ / B :



2.4. Réaction acido basiques :

- Une réaction acido-basique se produit lorsqu'un acide d'un couple (couple 1) cède un proton à la base d'un autre couple (couple 2).

- Exemple : On mélange de l'acide éthanoïque avec de la soude $Na^+ + HO^-$ (hydroxyde de sodium).

→ L'acide cède un proton à l'ion hydroxyde : $CH_3 - COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3 - COO^-$

→ L'ion hydroxyde capte alors ce proton : $HO^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$

L'équation bilan de cette réaction est donc : $CH_3 - COOH + HO^- \rightarrow CH_3 - COO^- + H_2O$

Lors de cette réaction, on considère donc les deux couples acido-basiques :

- Couple 1 : $CH_3 - COOH / CH_3 - COO^-$

- Couple 2 : H_2O / HO^-

- Remarque :

→ La **DOUBLE** flèche utilisée lors de l'écriture d'un couple acide/base est remplacée par une **SIMPLE** flèche qui détermine le sens de la transformation **SPONTANEE**.

→ Le formalisme est similaire à celui utilisé lors des réactions d'oxydoréduction.

Exercice 3 :

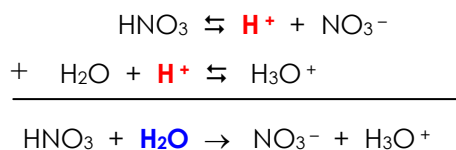
- Donner l'acide conjugué des espèces chimiques suivantes :
 L'ion benzoate $C_6H_5 - COO^-$; L'eau H_2O ; L'ion éthanolate $CH_3 - CH_2 - O^-$
- L'ion amidure est la base conjuguée de l'ammoniac. Donner sa formule.
- On fait réagir de l'acide méthanoïque avec de l'ammoniac NH_3 .
 - Ecrire les deux demi-équations protoniques ainsi que l'équation bilan de la réaction.
 - Ecrire les deux couples mis en jeux lors de cette réaction.
- On verse de la soude dans une solution d'éthanoate de sodium. Qu'observe-t-on ? Justifier.

2.5. Espèces amphotères :

- Une espèce amphotère ou ampholyte peut se comporter soit comme un acide, soit comme une base selon l'autre espèce chimique qu'on lui présente.

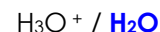
- Exemple :

→ On verse quelques gouttes d'acide nitrique HNO_3 dans de l'eau :

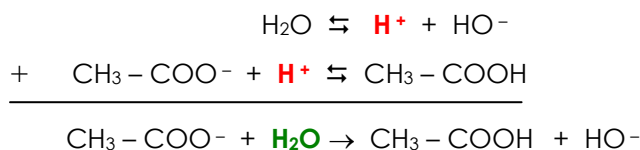


Ici, l'eau capte un proton et joue le rôle d'une **base** au sens de Brønsted.

Le couple de l'eau à considérer est :



→ On verse quelques gouttes d'acétate de sodium dans de l'eau :



Ici, l'eau donne un proton et joue le rôle d'un **acide** au sens de Brønsted.

Le couple de l'eau à considérer est :



Autres exemples d'espèces amphotères :

L'ion hydrogénosulfate HSO_4^- : $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{HSO}_4^-$ et $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$

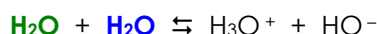
L'ammoniac NH_3 : $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$ et $\text{NH}_3 / \text{NH}_2^-$

2.6. Les couples de l'eau :

- L'eau est aussi une espèce amphotère : On la retrouve donc dans deux couples acide / base :



Ainsi l'eau, espèce acide, peut réagir sur l'eau, espèce basique, selon l'équation :



Cette réaction est appelée : **autoprotolyse de l'eau**

- Remarques :

→ Cette réaction fait que, quelque soit la solution aqueuse considérée, il y a toujours présence des ions hydroxyde et oxonium.

→ La proportion de ces 2 espèces ne dépend que de la TEMPERATURE : à 25°C, on mesure $\text{pH} = 7$ soit $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-] = 10^{-14}$

→ Si l'on considère le couple $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-$, cette réaction est bien celle d'un acide (H_2O) sur l'eau (H_2O)

$$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$$

2.7. Acide fort. base forte :

- Un acide AH est dit **FORT** s'il réagit totalement sur l'eau : $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$
- Une base A^- est dite **FORTE** si elle réagit totalement sur l'eau : $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AH} + \text{HO}^-$

- Exemple : Le chlorure d'hydrogène HCl est un acide fort.

Si l'on introduit par exemple 10 mol de chlorure d'hydrogène dans de l'eau, on aura la réaction :

Etat système	avancement	HCl	+	H_2O	→	H_3O^+	+	Cl^-
Initial	$x = 0$	10		Excès		0		0
Intermédiaire	x	$10 - x$		Excès		x		x
Final	$x_{\text{final}} = x_{\text{max}} = 10$	0		Excès		10		10

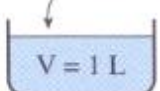
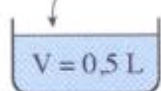
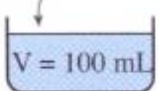
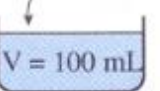
L'espèce HCl n'existe donc pas dans l'eau.

Exemples d'acides forts : chlorure d'hydrogène, acide nitrique, acide sulfurique,...

Exemples de bases fortes : la soude, l'ion éthanolate, l'ion amidure,...

Exercice 4 : QCM

- 1 Si on dilue 100 fois une solution acide de $\text{pH} = 5$, le pH de la solution obtenue est : ☐ a égal à 7 ☐ b inférieur à 7 ☐ c supérieur à 7
- 2 Votre réponse à la question précédente est motivée par le fait :
 - (a) que la formule $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ n'est valable que pour $\text{pH} < 6$;
 - (b) que l'autoprotolyse de l'eau n'est plus négligeable ;
 - (c) qu'en diluant suffisamment on obtient de l'eau pure.
- 3 L'eau est une base au sens de Brønsted.
 ☐ a vrai ☐ b faux
- 4 L'eau est un acide au sens de Brønsted.
 ☐ a vrai ☐ b faux
- 5 On considère deux solutions de concentrations égales. L'une est une solution d'un monoacide fort, l'autre d'un diacide fort. La solution la plus acide est :
 ☐ a la solution du monoacide ☐ b la solution du diacide
- 6 Classer les solutions suivantes par ordre de pH croissant. Chacune est obtenue par dissolution d'une masse m d'hydroxyde de potassium dans un volume V d'eau pure.

a)	b)	c)	d)
$m = 100 \text{ g}$	$m = 20 \text{ g}$	$m = 10 \text{ g}$	$m = 25 \text{ g}$
			

- 7 L'autoprotolyse de l'eau se produit exclusivement dans le sens suivant :

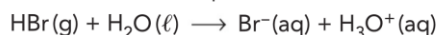
$$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$$
☐ a Vrai ☐ b Faux
- 8 Une solution a un pH égal à 3. Sa concentration en ions hydroxyde est :
 ☐ a $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ☐ b $10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ ☐ c $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$
- 9 Dans une solution aqueuse, on a $[\text{H}_3\text{O}^+] = 100[\text{HO}^-]$. Sans poser les calculs, indiquer quel est son pH :
 ☐ a $\text{pH} = 3$ ☐ b $\text{pH} = 6$ ☐ c $\text{pH} = 7$ ☐ d $\text{pH} = 11$

Exercice 5 : Calcul de pH

- 1 On dissout du gaz chlorhydrique HCl dans de l'eau, écrire l'équation chimique de la dissolution.
- 2 La solution obtenue contient $0,12 \text{ mol}$ d'ions H_3O^+ par litre. Quelle est la valeur entière la plus proche de son pH ? Quel volume de HCl a-t-il fallu dissoudre dans un litre d'eau ? ($V_M = 24 \text{ L.mol}^{-1}$).
- 3 On prélève 20 mL de la solution acide précédente et on complète à 350 mL avec de l'eau pure. Calculer $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et le pH de la solution obtenue.

Exercice 6 :**11 Montrer qu'une réaction est totale**

Une solution aqueuse S d'acide bromhydrique est obtenue en faisant réagir du bromure d'hydrogène avec de l'eau, selon la réaction d'équation :



Le pH de la solution S, sa concentration molaire en soluté apporté et son volume valent respectivement :

$$\text{pH} = 2,6, \quad C = 2,51 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad V = 50,0 \text{ mL}.$$

1. Établir le tableau d'avancement de la réaction.
2. Calculer l'avancement maximal x_{max} , puis l'avancement final x_f de la réaction.
3. La réaction étudiée est-elle totale? Comment cela se traduit-il dans l'écriture de l'équation de la réaction?

Exercice 7 :**16 Démo Vérifier que l'autoprotolyse de l'eau est une réaction très limitée**

La réaction d'autoprotolyse de l'eau a lieu dans toute solution aqueuse et notamment dans l'eau pure. Des mesures précises réalisées en laboratoire ont montré qu'à 25 °C le pH de l'eau pure est égal à 7,0.

On considère un volume $V = 1,0 \text{ L}$ d'eau pure à 25 °C.

1. Reproduire et compléter le tableau d'avancement ci-dessous, associé à la réaction d'autoprotolyse de l'eau :

Équation	$2 \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$		
État Initial ($x = 0$)	n_0	0	0
État intermédiaire (x)
État final (x_f)

2. Calculer la quantité initiale d'eau notée n_0 .
3. Calculer la valeur de l'avancement maximal x_{max} .
4. Dédire du pH, la valeur de l'avancement final x_f .
5. Comparer x_f et x_{max} . Conclure.

Donnée : masse volumique de l'eau $\mu_{\text{eau}} = 1000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

3. Acide faible : notion d'équilibre et constante d'acidité**3.1. Définition :**

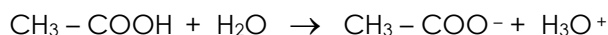
- Les **réactions totales** sont des réactions qui se poursuivent jusqu'à élimination complète du réactif introduit en défaut. Ces réactions sont caractérisées par une flèche simple (\rightarrow) entre les réactifs et les produits.



- D'autres réactions aboutissent à un **équilibre chimique** entre les réactifs et les produits car les produits formés par la réaction peuvent réagir entre eux pour redonner les réactifs de départ. On parle de **réaction non-totale, partielle** ou encore **limitée**. Ces réactions se caractérisent par une double flèche (\rightleftharpoons) entre les réactifs et les produits.



- Exemple :** On verse de l'acide éthanoïque dans de l'eau. On observe la réaction suivante :



Mais sitôt les espèces $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$ et H_3O^+ formées, elles réagissent entre elles pour redonner les espèces de départ selon l'équation : $\text{CH}_3 - \text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$

Conclusion : On observe donc ces deux transformations simultanément qui conduisent à un état d'équilibre défini par la force des acides et des bases en présence. Cet état d'équilibre est représenté par la réaction :



3.2. Constante d'équilibre K_A :

- Les acides qui ne réagissent pas totalement avec l'eau sont dits FAIBLES

Leur réaction sur l'eau conduit à l'équilibre : $AH + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

- On associe alors à cette équilibre une grandeur sans dimension nommée « constante d'acidité du couple AH / A^- » définie par la relation :

$$K_A = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH] \times [H_2O]} \Leftrightarrow K_A = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]} \quad \left| \begin{array}{l} [Concentration] \text{ en } mol \cdot L^{-1} \\ K_A \text{ sans dimension} \end{array} \right.$$

Par convention, la concentration du solvant (ici l'eau) vaut $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

- Remarque :

- La constante d'acidité d'un couple acido-basique définit l'état d'équilibre de la réaction entre l'acide de ce couple et l'eau.
- La valeur de cette constante d'acidité est **indépendante** de l'état initial du système étudié. Elle ne dépend que de la **nature de l'acide et de la température**.
- A chaque K_A on associe une grandeur logarithmique, notée pK_A , telle que :

$$pK_A = -\log K_A$$

pK_A sans dimension
 K_A sans dimension

- On définit une constante notée K_e qui s'appelle « le produit ionique » de l'eau et qui vaut :

$$K_e = [HO^-] \times [H_3O^+] = 10^{-14} \quad \text{à } 25^\circ C$$

- Dans le cas des 2 couples de l'eau H_2O / HO^- et H_3O^+ / H_2O , on peut écrire :
Si l'on considère le couple H_2O / HO^- , cette réaction est bien celle d'un acide (H_2O) sur l'eau (H_2O)
 $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$

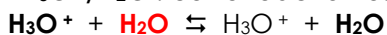
On peut donc définir le K_A de l'eau avec cette équation bilan :

$$K_A = \frac{[HO^-] \times [H_3O^+]}{[H_2O] \times [H_2O]} = [HO^-] \times [H_3O^+] \quad \text{Par convention, la concentration du solvant (ici l'eau) vaut } 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Cette constante est noté K_A :

$$K_A = [HO^-] \times [H_3O^+] = K_e = 10^{-14} \quad \text{à } 25^\circ C \text{ donc } pK_A = 14$$

Pour le couple H_3O^+ / H_2O : cette réaction est bien celle d'un acide (H_3O^+) sur l'eau (H_2O)



$$\text{Donc } K_A = \frac{[H_2O] \times [H_3O^+]}{[H_2O] \times [H_3O^+]} = 1$$

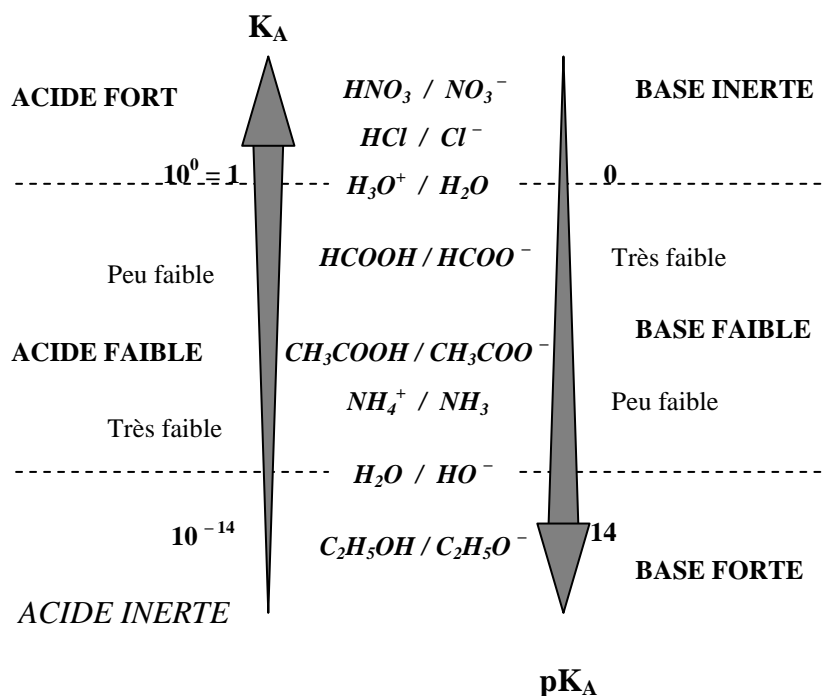
$$K_A = 1 \quad \text{à } 25^\circ C \text{ donc } pK_A = 0$$

En résumé ,on a :

Couple H_3O^+ / H_2O $pK_A = 0$

Couple H_2O / HO^- $pK_A = 14$

Force d'un acide et de sa base conjuguée

**Exercice 8 :**

- Retrouver la relation donnant le K_A en fonction du pK_A .
- L'acide méthanoïque a un pK_A de 3,7. Déterminer la valeur de sa constante d'acidité.
- L'acide éthanoïque possède un pK_A de 4,8. Cet acide est-il plus fort que l'acide méthanoïque ?
- D'après la figure 4, quel type de base est conjugué à un acide fort ?
- Même question pour un acide faible.
- Justifier à l'aide de la figure 4 que la réaction d'une base forte sur l'eau est totale.

Exercice 9 :**17 Calculer une constante d'acidité**

L'acide salicylique $C_7H_6O_3$, extrait notamment de l'écorce de saule, donne lieu à un équilibre chimique avec l'eau.

1. Écrire l'équation de la réaction correspondante.

2. Écrire l'expression de la constante d'acidité K_A associée au couple de l'acide salicylique.

3. Pour un état d'équilibre donné, on a :
 $[C_7H_5O_3^-]_{eq} = [H_3O^+]_{eq} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$;
 $[C_7H_6O_3]_{eq} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

Calculer la valeur de la constante d'acidité K_A .

4. En déduire la valeur du pK_A associée au couple de l'acide salicylique.

**Exercice 10 :****20 Calculer le pH d'une solution d'acide fort**

L'acide nitrique $HNO_3(\ell)$ est un acide fort dans l'eau. On considère une solution aqueuse S d'acide nitrique de concentration molaire en soluté apporté $C = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

1. Définir un acide fort dans l'eau.

2. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide nitrique $HNO_3(\ell)$ et l'eau.

3. Calculer le pH de la solution S.

4. On dilue dix fois la solution S : on obtient une solution S'. Quel est le pH de la solution S' ?

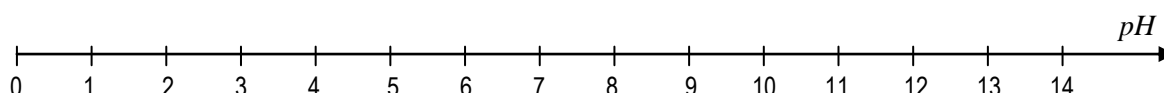
3.3. Domaines de prédominance :

- Pour tout couple AH / A^- on a :

$$K_A = \frac{[A^-] \times [H_3O^+]}{[AH]} \quad \text{et} \quad pK_A = -\log K_A$$

Exercice 11 :

- a. Montrer que l'on peut alors écrire :
$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$
- b. Quelle relation a-t-on entre $[A^-]$ et $[AH]$ si le pH de la solution est égal au pK_A de l'acide ?
- c. Quelle inégalité existe-t-il entre le pH et le pK_A si $[A^-] > [AH]$?
- d. Même question si $[A^-] < [AH]$.
- e. On considère une solution aqueuse d'acide éthanóïque ($pK_A = 4,8$). Indiquer sur le schéma ci-dessous qui, de la forme acide ou de la forme basique, prédomine en solution en fonction du pH .

**Exercice 12 :****Exercice 13 :****23 Poisson au court-bouillon****COMPÉTENCE** Expliquer une démarche.

La plupart des poissons contiennent des amines volatiles, comme la N,N-diméthyl-méthanamine, $(CH_3)_3N$, dont l'odeur est particulièrement désagréable. Elle est peu soluble dans l'eau. En revanche, son acide conjugué est soluble dans l'eau et non volatil. Afin de limiter les odeurs désagréables lors de la cuisson du poisson dans l'eau, on ajoute souvent quelques gouttes de vinaigre qui contient de l'acide éthanóïque CH_3CO_2H .



1. Écrire la demi-équation acido-basique associée au couple de la N,N-diméthylméthanamine.
2. Écrire la demi-équation acido-basique associée au couple de l'acide éthanóïque.
3. Expliquer pourquoi on ajoute du vinaigre dans le court-bouillon du poisson.

25 À chacun son rythme**COMPÉTENCES** Raisonner; effectuer des calculs.

Cet exercice est proposé à deux niveaux de difficulté. Dans un premier temps, essayer de résoudre l'exercice de niveau 2. En cas de difficultés, passer au niveau 1.

L'acide propanoïque est un acide faible dans l'eau. Une solution aqueuse d'acide propanoïque, $C_3H_6O_2(aq)$, a une concentration molaire en soluté apporté $C = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un volume V .

À 25 °C, la conductivité de la solution est :

$$\sigma = 6,20 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}.$$

Données : conductivités ioniques molaires à 25 °C :

- ion oxonium $H_3O^+(aq)$: $\lambda_1 = 35,0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$;
- ion propanoate $C_3H_5O_2^-(aq)$: $\lambda_2 = 3,58 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Voir la fiche n° 12, p. 596.

Niveau 2

1. Calculer la concentration molaire $[H_3O^+]_{eq}$ dans la solution à l'équilibre.
2. Déterminer la valeur de la constante d'acidité K_A associée au couple acide/base de l'acide propanoïque.

Niveau 1

1. a. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide propanoïque et l'eau et établir le tableau d'avancement.
b. En déduire une relation entre les concentrations molaires $[H_3O^+]_{eq}$ et $[C_3H_5O_2^-]_{eq}$ à l'équilibre.
c. Exprimer la conductivité σ en fonction de la concentration $[H_3O^+]_{eq}$ et des conductivités ioniques molaires λ_1 et λ_2 .
d. Calculer la concentration molaire $[H_3O^+]_{eq}$ en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ puis en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
2. a. Écrire l'expression de la constante d'acidité K_A .
b. Déduire, du tableau d'avancement, la valeur de la concentration $[C_3H_6O_2]_{eq}$ à l'équilibre.
c. Déterminer la valeur de la constante d'acidité K_A associée au couple acide/base de l'acide propanoïque.

Exercice 14 :

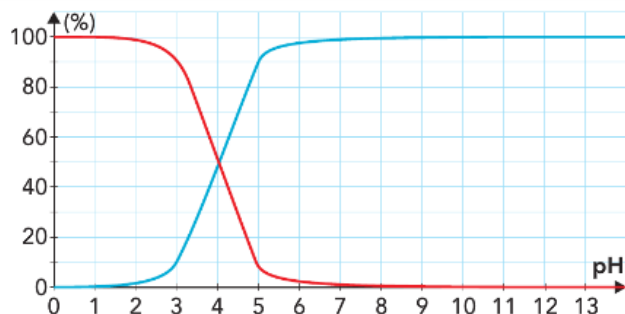
27 Diagramme de distribution d'un indicateur coloré

COMPÉTENCES Exploiter un graphique ; expliquer une démarche.

Un indicateur coloré acido-basique est un couple acido-basique noté HInd/Ind^- , dont les espèces conjuguées ont des teintes différentes.

On considère une solution aqueuse de bleu de bromophénol, indicateur coloré acido-basique, de concentration molaire en soluté apporté $C = 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La teinte de la forme acide HInd est jaune, celle de la forme basique Ind^- est bleue. Une étude expérimentale permet de tracer le diagramme de distribution des formes acide et basique de l'indicateur coloré. Ce diagramme indique les pourcentages des formes HInd et Ind^- en fonction du pH :



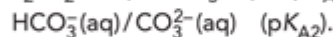
1. Identifier le graphe correspondant à la forme acide HInd et celui qui correspond à la forme basique Ind^- .
2. En justifiant la démarche, déterminer, à partir du graphe, le pK_A du couple acido-basique HInd/Ind^- associé à l'indicateur coloré.
3. Tracer le diagramme de prédominance du couple HInd/Ind^- .
4. Quelle est la teinte de l'indicateur coloré dans une solution dont le pH prend successivement les valeurs 2, 4, puis 9 ?

Exercice 15 :

29 Dioxyde de carbone et pH de l'eau de mer

COMPÉTENCES Exploiter un graphe ; utiliser une relation.

Le dioxyde de carbone CO_2 est un gaz faiblement soluble dans l'eau. Les organismes marins respirent et rejettent donc du dioxyde de carbone. De plus, une partie du dioxyde de carbone atmosphérique se dissout dans l'eau de mer. La dissolution dans l'eau du dioxyde de carbone s'accompagne de la formation de l'ion hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ qui appartient à deux couples acido-basiques :



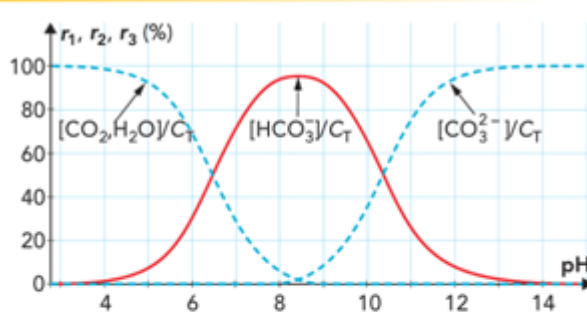
L'eau de mer contient donc, entre autres, les espèces chimiques suivantes :



1. Écrire l'équation de la réaction du dioxyde de carbone dissous avec l'eau, puis la relation entre pH et $\text{pK}_{\text{A}1}$.
2. Écrire l'équation de la réaction de l'ion hydrogénocarbonate avec l'eau, puis la relation entre pH et $\text{pK}_{\text{A}2}$.
3. Le graphe ci-après représente, à 25 °C, les variations de trois rapports en fonction du pH :

$$r_1 = \frac{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]}{C_T}, \quad r_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C_T} \text{ et } r_3 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C_T}$$

avec $C_T = [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ le carbone inorganique total.

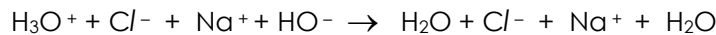


- a. Utiliser le graphique pour déterminer les valeurs de $\text{pK}_{\text{A}1}$ et de $\text{pK}_{\text{A}2}$.
- b. Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$, $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ et $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$.
4. Le pH idéal de l'eau de mer est voisin de 8,2 à 25 °C. Or, l'augmentation du dioxyde de carbone atmosphérique provoque une diminution du pH de l'eau de mer qui pourrait être égal à 7,8 à la fin du XXI^e siècle. Quel est l'effet de cette « acidification des océans » sur les organismes marins qui construisent leur coquille ou leur squelette à partir du carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$?

4. Applications

4.1. Réaction entre un acide FORT et une base FORTE:

- On mélange une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (acide fort) avec une solution aqueuse de soude (base forte). On observe la réaction suivante :



En supprimant les ions spectateurs, on aura alors : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

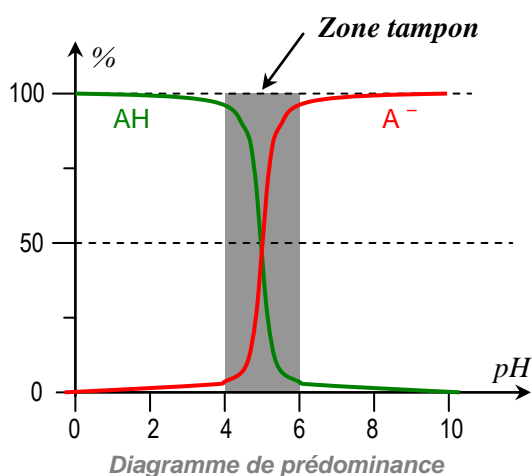
Comme tous les acides forts en solution aqueuse sont sous la forme $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ et que toutes les bases fortes en solution aqueuse sont sous la forme $\text{B}^+ + \text{HO}^-$, la réaction d'un acide fort sur une base forte s'écrit toujours : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

- Remarque :** Plus l'avancement de cette réaction est grand, plus l'énergie produite (chaleur) est grande. Cette réaction produit 56 kJ par mole d'avancement à 25°C. **Une telle réaction est donc très exothermique ce qui peut engendrer lors du mélange des projections brûlantes et corrosives.**

4.2. Les solutions Tampons:

- La présence simultanée, en **mêmes proportions**, de l'espèce AH et de l'espèce A^- en solution aqueuse empêche le pH de varier sensiblement lors d'un ajout modéré d'acide fort ou de base forte, ou encore lors d'une dilution. **Une telle solution est appelée solution tampon.**

En d'autres termes, si le pH d'une solution est tel que l'espèce AH et l'espèce A^- ont des concentrations non négligeables l'une par rapport à l'autre, on a une solution tampon.



Exemple :

On considère un couple AH / A^- dont le pK_A vaut 5,0. Si le pH de la solution aqueuse contenant ces espèces est compris entre 4,0 ($\text{pK}_\text{A} - 1$) et 6,0 ($\text{pK}_\text{A} + 1$), alors la solution est tampon.

Si le pH de la solution est supérieure à 6,0 ou inférieure à 4,0, une des deux espèces est devenue négligeable par rapport à l'autre et la solution n'est plus tampon.

Questions :

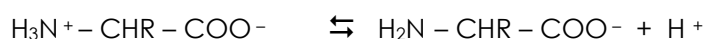
- Montrer mathématiquement que si dans cet exemple le pH de la solution est de 2 alors une des deux espèces a une concentration négligeable devant l'autre.
- Cette solution est-elle tampon à $\text{pH} = 2$?

4.3. Les acides α -aminés:

- Les acides aminés sont des espèces amphotères. Elles sont donc caractérisées par deux pK_A , le **plus petit** pour le couple $-\text{COOH} / -\text{COO}^-$ et le **plus grand** pour le couple $-\text{H}_3\text{N}^+ / -\text{H}_2\text{N}$

- Exemple:** $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CHR} - \text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CHR} - \text{COO}^- + \text{H}^+$

Couple : $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CHR} - \text{COOH} / \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CHR} - \text{COO}^-$ **de pK_{A1}**



Couple : $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CHR} - \text{COOH} / \text{H}_2\text{N} - \text{CHR} - \text{COO}^-$ **de pK_{A2}**

5. Exercice Bac N°15 : mélange AF et BF**ENONCE :**

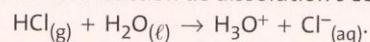
Un échantillon d'acide chlorhydrique S de concentration $c = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ est obtenu par dissolution dans l'eau du chlorure d'hydrogène gazeux HCl à 25 °C. Donnée :

Le produit ionique de l'eau vaut $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14}$ dans les conditions de l'exercice.

- Écrire l'équation de la réaction de dissolution de HCl dans l'eau.
- À l'aide d'un tableau d'avancement, exprimer puis calculer la concentration en ions oxonium. En déduire le pH de la solution.
- Rappeler l'expression du produit ionique de l'eau K_e . En déduire la concentration en ions hydroxyde.
- Une solution de volume $V = 15 \text{ mL}$ est constituée en mélangeant $V_1 = 9,0 \text{ mL}$ de S et $V_2 = 6,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $c = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.
Écrire l'équation de la réaction. Est-elle totale ou partielle ?
- À l'aide d'un tableau d'avancement, identifier le réactif en excès et déterminer sa concentration ainsi que le pH du mélange.
- Comment évolue la température lors du mélange ?

SOLUTION :

- a** L'équation de la réaction de dissolution s'écrit :



- b** Le tableau d'avancement est :

	Avancement (mol)	HCl	+ H ₂ O	→ H ₃ O ⁺ + Cl ⁻
É. I.	$x = 0$	cV	solvant	0 0
É. F.	$x = x_{\text{max}}$	$cV - x_{\text{max}} = 0$	solvant	x_{max} x_{max}

La réaction étant quasi totale, il ne reste plus de chlorure d'hydrogène à l'état final. Ainsi, $x_{\text{max}} = cV = n_{\text{H}_3\text{O}^+, f}$.

Le volume V de solution étant inchangé :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+, f}}{V} = c = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

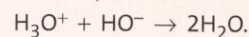
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ soit } \text{pH} = -\log(2,0 \cdot 10^{-3}) = 2,70.$$

- c** $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$

$$\text{d'où } [\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]},$$

$$\text{soit } [\text{HO}^-] = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{2,0 \cdot 10^{-3}} = 5,0 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}.$$

- d** La réaction entre les ions oxonium et les ions hydroxyde est quasi totale car il s'agit d'une réaction entre un acide fort et une base forte ; l'équation de cette réaction s'écrit :



- e** Initialement :

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+, i} = cV_1 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \text{ et } n_{\text{HO}^-, i} = cV_2 = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}.$$

	Avancement (mol)	H ₃ O ⁺	+ HO ⁻ _(aq)	→ 2H ₂ O
É. I.	$x = 0$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	solvant
É. F.	$x = x_{\text{max}}$	$1,8 \cdot 10^{-5} - x_{\text{max}}$	$1,2 \cdot 10^{-5} - x_{\text{max}}$	solvant

Les ions HO⁻ sont limitants, d'où $x_{\text{max}} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Il reste alors $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ d'ions oxonium

$$\text{soit } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_{\text{H}_3\text{O}^+}}{V}$$

$$\text{et } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,6 \cdot 10^{-5}}{15 \cdot 10^{-3}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Le pH de la solution finale vaut alors : $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$
soit $\text{pH} = -\log(4 \cdot 10^{-4}) = 3,4$.

- f** La réaction entre un acide fort et une base forte est exothermique. La température augmente pendant le mélange.

6. Exercice Bac N°16 : Acidité et couleur**ENONCE :**

La couleur des hortensias varie avec les pigments qui les constituent. Le violet, le rose ou le bleu traduisent la présence d'anthocyanines, notées H_2A^+ , HA et A^- à cause de leurs propriétés acido-basiques.

La forme HA , violette, appartient à deux couples : H_2A^+/HA de $pK_{a1} = 4,3$ et HA/A^- de $pK_{a2} = 7,0$ (Fig. 1).

Les autres formes, H_2A^+ et A^- , sont respectivement rose et bleue.

a) Parmi ces trois formes, lesquelles sont des acides au sens de Brønsted et lesquelles sont des bases ? Justifier ces réponses à l'aide des équilibres de Brønsted.

b) Écrire l'équation de la réaction de HA en tant qu'acide avec l'eau.

c) Quelle est l'expression de la constante d'acidité correspondante ? Calculer sa valeur.

d) Le pH d'une solution contenant HA est égal à 10,0.

À partir de l'expression de K_{a2} , exprimer puis calculer le rapport

$$\frac{[A^-]}{[HA]}$$

e) En déduire l'espèce prédominante et la couleur de la solution.

f) Écrire l'équation de la réaction de HA en tant que base avec l'eau. Quelle est l'expression de la constante d'acidité correspondante ?

g) Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des formes H_2A^+ , HA et A^- suivant les valeurs du pH.

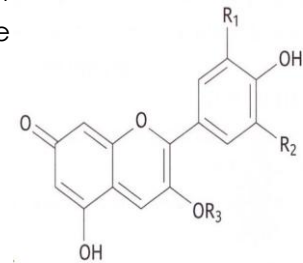
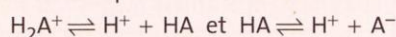


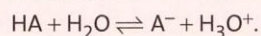
Fig. 1 Forme HA , de couleur violette.

SOLUTION :

a Au sens de Brønsted, les formes H_2A^+ et HA sont des acides car elles sont susceptibles de libérer un ion H^+ et les espèces HA et A^- sont des bases car elles sont susceptibles d'en capter un. Les équilibres de Brønsted sont :



b L'équation de la réaction de HA avec l'eau est :



c La constante d'acidité K_{a2} a pour expression :

$$K_{a2} = \frac{[A^-].[H_3O^+]}{[HA]} \text{ et } K_{a2} = 10^{-pK_{a2}} = 1,0 \cdot 10^{-7}$$

d L'expression de K_{a2} se transforme en :

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} \text{ soit } \frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{1 \cdot 10^{-7}}{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^3$$

e Sachant que $[A^-] = 10^3[HA]$, l'espèce prédominante est la base A^- et la solution est bleue.

f En tant que base, l'équation de la réaction de HA avec l'eau est : $HA + H_2O \rightleftharpoons H_2A^+ + HO^-$

La constante d'acidité K_{a1} associée au couple H_2A^+/HA a pour expression :

$$K_{a1} = \frac{[HA].[H_3O^+]}{[H_2A^+]}$$

g Le diagramme de prédominance est :

