

## Chapitre 1A :

# Réactions chimiques en solutions aqueuses





# Chapitre 1A

## Réactions chimiques en solutions aqueuses



<i>Notions et contenus</i>	<i>Capacités exigibles</i>	<i>autoévaluation</i>			
		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<sup>-1</sup>

## 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<sup>-1</sup> :

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<sup>-1</sup>)

## 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<sup>-1</sup>, m(s) en g et V<sub>solution</sub> 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<sup>-1</sup>, n(s) en mol et V<sub>solution</sub> en L

### c) Concentration molaire des ions en solution

Lors de la mise en solution d'un solide ionique (ex : NaOH<sub>(s)</sub>) ou d'une molécule polaire (ex : HCl<sub>(g)</sub>), 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

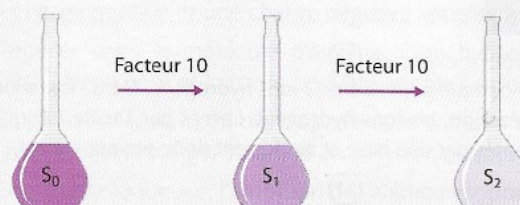
- Indiquer le nom de la verrerie utilisée et sa contenance.
- Choisir la verrerie la plus précise disponible dans la liste.
- Utiliser toujours la verrerie jaugée si disponible.
- Ne jamais prélever dans une fiole jaugée mais placer de la solution mère dans un bécher intermédiaire.
- Rincer la pipette 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  $V_{\text{fille}}$ .
- 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

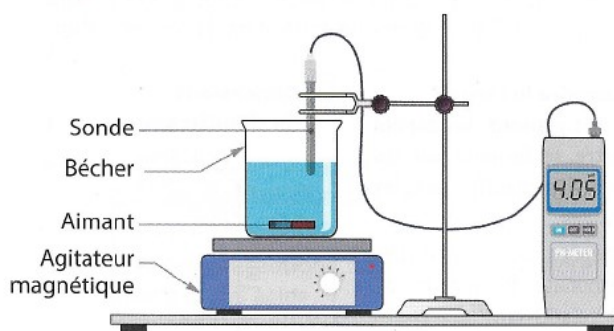
### Conditions et précision de la mesure

#### 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 bécher.
- 5 Si le volume de liquide est faible, privilégier les petits béchers 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 :

$$\frac{|pH_{\text{réf}} - pH_{\text{mesuré}}|}{u(\text{pH})} \leq 2$$



## 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 :

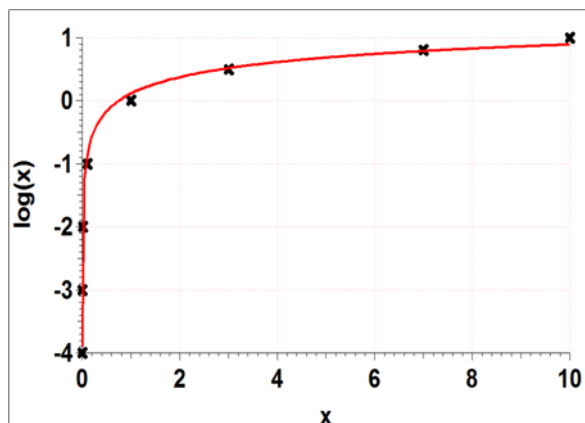
**réciroquement :**

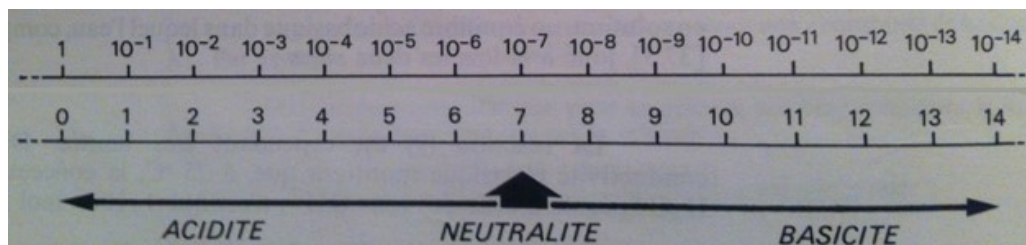
$[H_3O^+]$  désigne la concentration molaire en ions oxonium  $H_3O^+$  (en  $mol.L^{-1}$ ),  $C^0$  désigne la concentration standard ( $C^0=1mol.L^{-1}$ ) et « log » désigne le logarithme décimal.

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



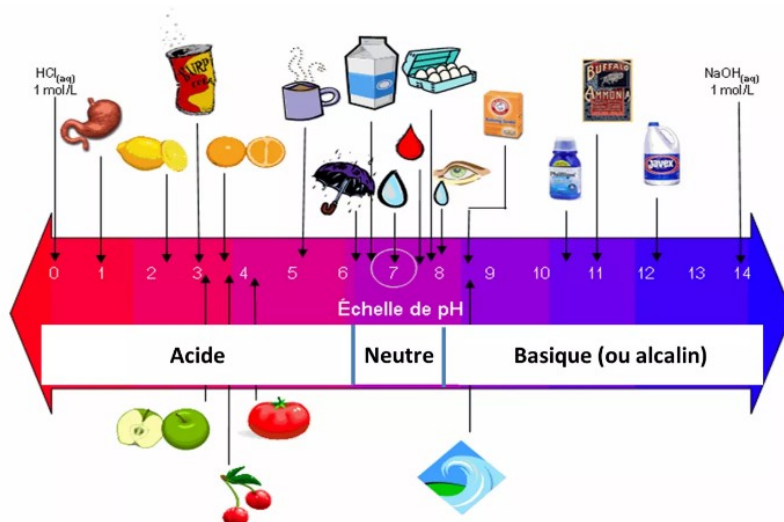


**doc 1** : Correspondance entre le pH et la concentration en  $H_3O^+$  pour les solutions aqueuses, à 25 °C.

L'échelle de pH a été introduite par le chimiste danois Sorensen, 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 :

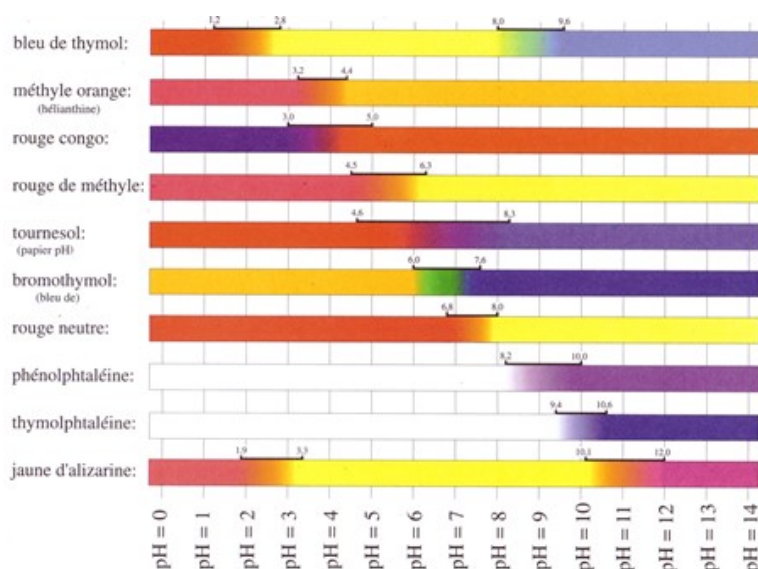
### a. Indicateurs colorés :

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  $[H_3O^+]$  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 \_\_\_\_\_.



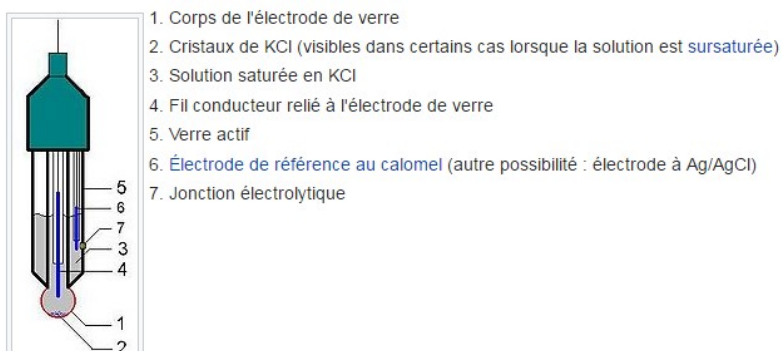
**Doc 3** : zone de virage de quelques indicateurs colorés usuels



**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 \_\_\_\_\_.



**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 <sup>-1</sup> )	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-12}$
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<sup>-</sup> 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 NH<sub>3</sub>, 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<sup>+</sup> : \_\_\_\_\_.
- la forme acide de NH<sub>3</sub> est obtenue en lui ajoutant un ion H<sup>+</sup> : \_\_\_\_\_.
- il faut ensuite écrire les équilibres de Brönsted et les combiner de façon à faire disparaître H<sup>+</sup> :

.....  
.....  
\_\_\_\_\_  
.....

## 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  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  sont toujours simultanément présents.**

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

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{équilibre}}$  et  $[\text{HO}^-]_{\text{équilibre}}$  désignent les concentrations molaires en ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  et hydroxyde  $\text{HO}^-$  (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) 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)	$K_e$	$\text{p}K_e = -\log K_e$
0	$1,1 \cdot 10^{-15}$	14,96
20	$6,8 \cdot 10^{-15}$	14,17
<b>25</b>	<b><math>1,0 \cdot 10^{-14}</math></b>	<b>14,00</b>
60	$9,6 \cdot 10^{-14}$	13,02

Valeurs de  $K_e$  et  $\text{p}K_e$  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

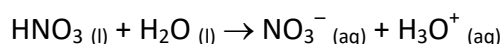
#### a. Définition d'un acide fort :

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  $\text{NO}_3^- (\text{aq})$ .

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 <sub>2</sub> O (l)	A <sup>-</sup> (aq)	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (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<sup>-1</sup>) est :

Quelques acides forts à connaître :

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (l) \_\_\_\_\_

HCl (aq) \_\_\_\_\_

HNO<sub>3</sub> (l) \_\_\_\_\_

HClO<sub>4</sub> (l) acide perchlorique

H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (aq) \_\_\_\_\_

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (l) acide phosphorique

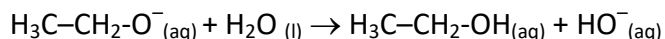
### b. Définition d'une base forte :

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<sup>-</sup> initialement présente a réagi, ce qui permet de dresser le tableau d'évolution suivant :

Etat	Avancement	A <sup>-</sup> (aq)	+	H <sub>2</sub> O (l)	→	AH (aq)	+	HO <sup>-</sup> (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<sup>-1</sup>) est :

A 25 °C, on retient :  $\text{pH} = 14 + \log c_0$

Quelques bases fortes :

NaOH<sub>(s)</sub> \_\_\_\_\_

NH<sub>2</sub><sup>-</sup> (aq) ion amidure

KOH<sub>(s)</sub> \_\_\_\_\_

CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup> (aq) ion méthanolate

#### 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 :

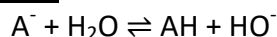


$[A^-]_{\text{éq}}$ ,  $[AH]_{\text{éq}}$  et  $[H_3O^+]_{\text{éq}}$  sont les concentrations molaires, exprimées en  $\text{mol.L}^{-1}$ , quand le système chimique n'évolue plus.  $C^0$  désigne la concentration standard ( $C^0=1\text{mol.L}^{-1}$ )

- Il est d'usage de poser

soit

- De même, certaines bases  $A^-$  réagissent \_\_\_\_\_ avec l'eau suivant l'équation :

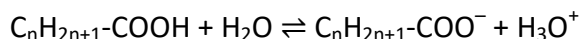


A la fin de la réaction, toutes les espèces figurant dans l'équation sont présentes, en particulier AH et  $A^-$ .

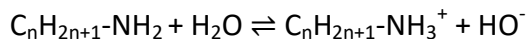
Acide faible	Base faible	$pK_a$
acide éthanoïque $CH_3COOH$	ion éthanoate $CH_3COO^-$	4,76
acide hypochloreux $HClO$	ion hypochlorite $ClO^-$	7,50
ion ammonium $NH_4^+$	ammoniac $NH_3$	9,25
ion méthylammonium $CH_3NH_3^+$	méthylamine $CH_3NH_2$	10,63

### 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 :

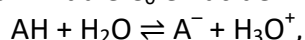


Si l'acide est fort, sa réaction sur l'eau est totale d'où  $x_{final} = x_{max}$  et  $\tau = 1$ .

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 $\tau$

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  $\tau$  :

\_\_\_\_\_

et \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

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

Cela nous donne accès aux tableaux ci-dessous :

$C_0$	$K_a$	$pK_a$	$\tau^2/(1-\tau)$	$\tau$
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

$K_a$	$pK_a$	$C_0$	$\tau^2/(1-\tau)$	$\tau$
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 :

- \_\_\_\_\_  
 - \_\_\_\_\_

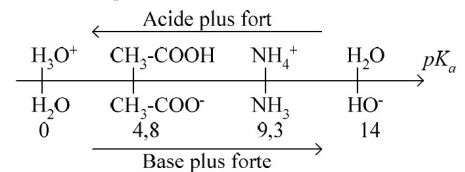
## 5. Echelle de pKa

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<sub>a</sub> 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 important  
 plus la valeur du pK<sub>a</sub> = -log K<sub>a</sub> est \_\_\_\_\_.

Echelle des pK<sub>a</sub> :



Plus la valeur du pK<sub>A</sub> 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<sub>A</sub> 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 pKa proche de 0.

τ	τ <sup>2</sup> /(1-τ)	C <sub>0</sub>	K <sub>a</sub>	pK <sub>a</sub>
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

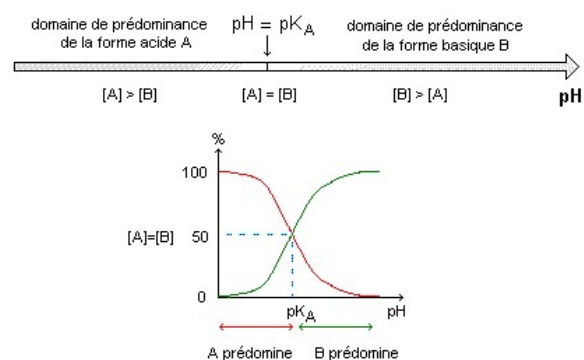
Soit une solution aqueuse contenant un couple acide base  $AH/A^-$ , on a :

$$K_a = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} \text{ implique que } \underline{\hspace{10cm}}$$

D'où

On en déduit que :

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



Examples :

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

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  $\text{HInd}$  et la base  $\text{Ind}^-$  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  $\text{HInd}$  avec l'eau.

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

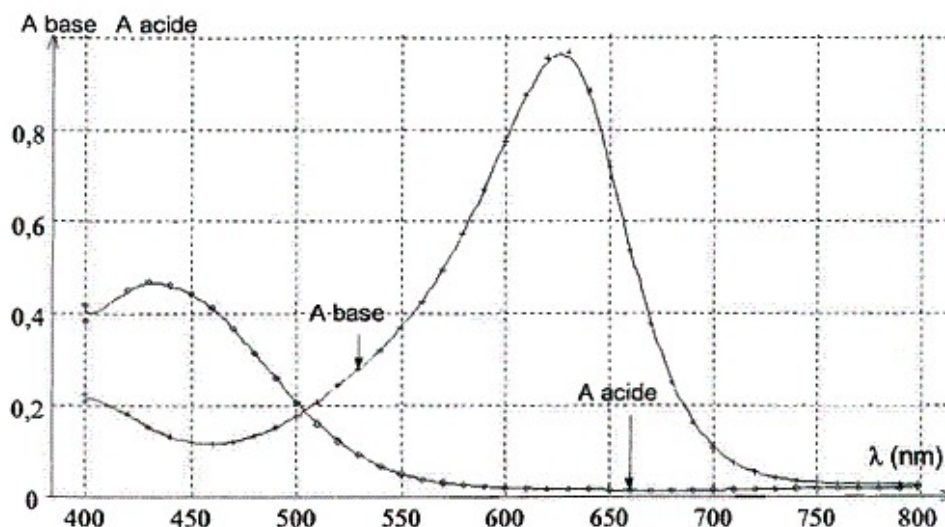
1.3. Calculer le taux d'avancement final  $\tau$  de cette réaction. La transformation de l'acide  $\text{HInd}$  avec l'eau est-elle totale ?

1.4. Établir l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  de l'indicateur en fonction du  $\text{pH}$  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  $\text{p}K_A$  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 :

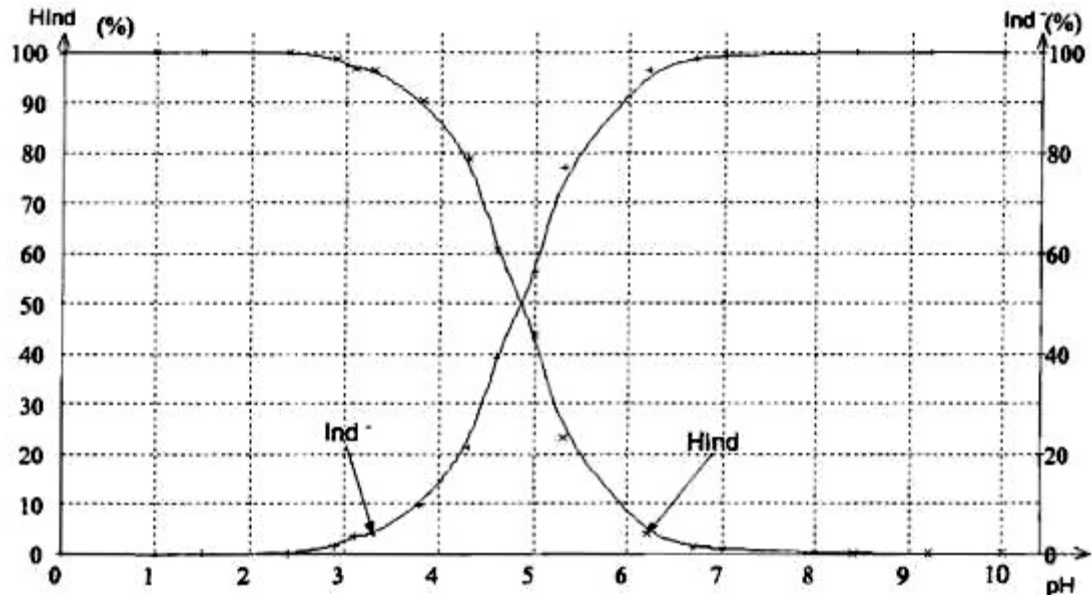


2.1. À quelle longueur d'onde  $\lambda$  faut-il régler le spectrophotomètre afin que l'absorbance de la forme acide soit quasiment nulle et celle de la forme basique du vert de bromocrésol soit maximale ?

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).

Solution n°	1	2	3	4	5	6	7	8
<b>pH</b>	1,5	2,4	2,9	3,1	3,3	3,8	4,3	4,6
<b>Absorbance</b>	0	0	0,013	0,032	0,036	0,094	0,206	0,382
<b>Teinte de la solution</b>	jaune	jaune	jaune	jaune	jaune	verte	verte	verte
Solution n°	9	10	11	12	13	14	15	16
<b>pH</b>	5,0	5,3	6,2	6,7	7,0	8,4	9,2	10,0
<b>Absorbance</b>	0,546	0,746	0,790	0,886	0,962	0,970	0,970	0,970
<b>Teinte de la solution</b>	verte	verte	bleue	bleue	bleue	bleue	bleue	bleue

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  $\text{HInd}/\text{Ind}^-$ .



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

2.4. Tracer le diagramme de prédominance du couple  $\text{HInd}/\text{Ind}^-$ .

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  $\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} > 10$  et qu'il

prend sa teinte basique lorsque  $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} > 10$ .

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  $[\text{HInd}]$  et  $[\text{Ind}^-]$  sont considérées voisines. Comparer cet intervalle à celui évalué précédemment.