

MSP 9 : Réaction chimique par échange de protons.

Sujet	Elaborer une séquence pédagogique sur « Réaction chimique par échange de protons.
Thème	Comprendre ; Lois et modèles
Niveau	TS
Contexte	5h/semaine

Prérequis : 3^{ème} :

Connaissances	Capacités	Commentaires
TESTS DE RECONNAISSANCE DE QUELQUES IONS : comment reconnaître la présence de certains ions en solution ?		
Formules des ions Na^+ , Cl^- , Cu^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} .	Suivre un protocole expérimental afin de reconnaître la présence de certains ions dans une solution aqueuse. Faire un schéma.	L'écriture des équations de réaction correspondant à ces tests n'est pas au programme. Les tests ne sont pas à mémoriser.
Domaines d'acidité et de basicité en solution aqueuse.	Suivre un protocole expérimental afin de distinguer, à l'aide d'une sonde ou d'un papier pH, les solutions neutres, acides et basiques.	
Une solution aqueuse neutre contient autant d'ions hydrogène H^+ que d'ions hydroxyde HO^- . Dans une solution acide, il y a plus d'ions hydrogène H^+ que d'ions hydroxyde HO^- . Dans une solution basique, il y a plus d'ions hydroxyde HO^- que d'ions hydrogène H^+ .	Extraire des informations d'un fait observé et décrire le comportement du pH quand on dilue une solution acide.	Thèmes de convergence : sécurité, développement durable
Les produits acides ou basiques concentrés présentent des dangers.	Identifier le risque correspondant, respecter les règles de sécurité.	

1^{ère} :

Matières colorées	
Synthèse soustractive. Colorants, pigments ; extraction et synthèse.	Interpréter la couleur d'un mélange obtenu à partir de matières colorées. <i>Pratiquer une démarche expérimentale mettant en œuvre une extraction, une synthèse, une chromatographie.</i>
Réaction chimique : réactif limitant, stoechiométrie, notion d'avancement.	Identifier le réactif limitant, décrire quantitativement l'état final d'un système chimique. Interpréter en fonction des conditions initiales la couleur à l'état final d'une solution siège d'une réaction chimique mettant en jeu un réactif ou un produit coloré.
Dosage de solutions colorées par étalonnage. Loi de Beer-Lambert.	<i>Pratiquer une démarche expérimentale pour déterminer la concentration d'une espèce colorée à partir d'une courbe d'étalonnage en utilisant la loi de Beer-Lambert.</i>
Molécules organiques colorées : structures moléculaires, molécules à liaisons conjuguées.	Savoir que les molécules de la chimie organique sont constituées principalement des éléments C et H. Reconnaître si deux doubles liaisons sont en position conjuguée dans une chaîne carbonée. Établir un lien entre la structure moléculaire et le caractère coloré ou non coloré d'une molécule.
Indicateurs colorés.	<i>Repérer expérimentalement des paramètres influençant la couleur d'une substance (pH, solvant, etc.).</i>

Attendus de fin de Terminale :

<p>Réaction chimique par échange de proton Le pH : définition, mesure.</p> <p>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).</p> <p>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.</p> <p>Réaction entre un acide fort et une base forte : aspect</p>	<p>Mesurer le pH d'une solution aqueuse.</p> <p>Reconnaître un acide, une base dans la théorie de Brønsted.</p> <p>Utiliser les symbolismes \rightarrow, \leftarrow et \rightleftharpoons dans l'écriture des réactions chimiques pour rendre compte des situations observées.</p> <p>Identifier l'espèce prédominante d'un couple acide-base connaissant le pH du milieu et le pK_a du couple. <i>Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour déterminer une constante d'acidité.</i></p> <p>Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide fort ou de base forte de concentration usuelle.</p> <p><i>Mettre en évidence l'influence des quantités de matière</i></p>	<p>Il est attendu de l'élève qu'il sache reconnaître un acide ou une base, par exemple : - à partir de données expérimentales (pH) ; - par comparaison de deux structures (couple acide-base) ; - à partir d'une équation de réaction (échange de proton) ; - par analyse de la polarité des liaisons.</p> <p>On attend de l'élève qu'il connaisse les couples acide-base particuliers que sont les couples de l'eau.</p> <p>Rappel des classes de seconde et première pour les transformations totales d'un système chimique et description de l'état final.</p> <p>On attend d'un élève qu'il sache que la solution aqueuse d'un acide ou une base forte conduit à une situation d'équilibre.</p> <p>Il s'agit d'une première approche de la notion d'équilibre d'un système qui sera pour être approfondie dans l'enseignement supérieur.</p> <p>L'identification de l'espèce prédominante nécessite de connaître la relation entre K_a et les concentrations des espèces à l'équilibre. Le quotient de réaction sera abordé dans l'enseignement supérieur.</p> <p>Le calcul de pH suppose que l'élève connaisse la relation simplifiée de définition du pH : $pH = -\log [H_3O^+]$.</p>
<p>thermique de la réaction. Sécurité.</p> <p>Contrôle du pH : solution tampon ; rôle en milieu biologique.</p>	<p><i>mises en jeu sur l'élévation de température observée.</i></p> <p>Extraire et exploiter des informations pour montrer l'importance du contrôle du pH dans un milieu biologique.</p>	<p>Il est attendu que l'élève associe le contrôle du pH à la présence (en quantités voisines) d'un couple acide/base en solution. Le pH confère à celle-ci les propriétés d'une solution tampon.</p>

Au niveau des prérequis on peut noter que la notion de pH n'a pas été revue depuis le collège donc il faut reprendre les « bases » pour ce qui est du pH. Pour cette leçon on aura également besoin de l'outil mathématiques logarithme décimal qui n'aura été vu qu'en TS donc il faudra voir avec l'enseignant de mathématiques pour que cette fonction ait été vue. De même cette leçon fera appel aux tableaux d'évolutions vus en 1^{ière} S nécessaire à la compréhension de ce chapitre et notamment pour la notion d'équilibre chimique.

[Evaluation diagnostique type Microméga-Hatier p356 : Révisions sur les puissances de 10, fonction logarithme décimal, tableau d'avancement/évolution, équation de dissolution d'un solide ionique](#)

Exemple de questions :

- 1) Laquelle de ces formulations est exacte : $\log(x)=\ln(x)/\ln(10)$; $\log(x)=\ln(x)/\log(10)$ ou $\log(x)=\log(10)/\ln(x)$
- 2) Propriétés algébriques du logarithme décimal
- 3) Ecrire la réaction de dissolution du solide ionique hydroxyde de sodium : NaOH
- 4) Quelle caractéristique liée au pH possède un indicateur coloré ?
- 5) Une solution de pH=3 est-elle acide, basique ou neutre ?
- 6) Question 9 du microméga sur les tableaux d'avancement

Au niveau de la remédiation je les laisse discuter si trop d'erreurs et ils revotent. Au niveau des questions du pH on le reverra dans le chapitre, pour le logarithme je donne une fiche avec les propriétés et la définition du logarithme (fiche sur l'année pour les outils mathématiques) et enfin un exercice si besoin sur réaction de dissolution puis établir le tableau d'avancement.

Temps 1 : Définition pH-Théorie de Brönsted

Activité expérimentale : Mesure de pH Partie 1 Activité 1 Microméga-Hatier p358

Objectif : Connaître les différentes méthodes de mesure du pH d'une solution.

Mise en pratique : Je distribue une fiche avec la définition du pH (grandeur sans unité qui caractérise l'acidité d'une solution et déterminé par la relation $\text{pH}=-\log[\text{H}_3\text{O}^+]$ où $[\text{H}_3\text{O}^+]$ désigne la concentration en ions oxonium en mol/L. On dit qu'une solution est acide si son $\text{pH}<7$, neutre si $\text{pH}=7$ et basique si $\text{pH}>7$). Je leur demande de modifier cette relation pour retrouver la concentration en ions oxonium en fonction du pH : $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-\text{pH}}$

Il y a ensuite une application numérique (exemple : Calculer le pH d'une solution de concentration en ions oxonium de 5.10^{-3} mol/L

Ensuite je leur propose plusieurs produits de la vie de tous les jours : coca, jus de citron, vinaigre, eau gazeuse, eau du robinet, eau savonneuse, eau de javel, destop...

Je leur demande de faire une hypothèse en classant ces produits en fonction de leur pH. Je leur propose ensuite 3 méthodes différentes pour vérifier leur hypothèse : les indicateurs colorés, le papier pH et le pH-mètre. Groupes de 3. Je donne le protocole. Les élèves confirment ou infirment leur hypothèse et comparent les 3 méthodes (rapidité d'exécution, précision).

TE : Définition pH, Méthodes de mesure du pH

ANA, VAL

Activité cours

A partir d'un parallèle avec les réactions d'oxydo-réduction j'introduis la théorie de Brönsted sur la notion de ce qu'est une base et un acide ainsi que la notion de couple acide/base. Les deux espèces sont dites conjuguées.

Réaction d'oxydo-réduction	Réaction acido-basique
<u>Oxydant</u> : Espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons <u>Réducteur</u> : Espèce chimique capable de donner un ou plusieurs électrons	<u>Acide</u> : Espèce chimique capable de donner un ion H^+ <u>Base</u> : Espèce chimique capable de capter un ion H^+
Couple oxydant-réducteur : Ox/Red	Couple acide base : A/B
Demi-équation électronique : $Ox + ne^- = Red$	Demi-équation acide-base : $A = B + H^+$
Equation chimique d'oxydo-réduction Elle fait intervenir 2 couples, ne fait pas intervenir d'électrons et est obtenu à partir de deux demi-équations	Equation chimique acide-base Elle fait intervenir 2 couples, ne fait pas intervenir de protons et est obtenu à partir de deux demi-équations

Exemples avec les deux couples de l'eau : A partir du tableau précédent et sachant que l'eau intervient dans deux couples acide/base déterminer quels sont ces deux couples et identifier l'acide et la base dans chaque cas. Les 3 espèces qui interviennent sont : H_3O^+ , H_2O et OH^- .

Exercices pour savoir identifier un acide et une base à partir d'équation de réaction et par comparaison de structures. Rappel sur les indicateurs colorés.

Activité expérimentale : Notion d'équilibre chimique Nathan p324 (ou Bordas p327)

Objectif : Comprendre la notion d'équilibre chimique

Mise en pratique : On dispose de 3 solutions et on souhaite vérifier que le pH obtenu est bien celui qu'on aurait trouvé via notre modèle théorique.

Les valeurs expérimentales donnent : $pH_1 = 4.00$; $pH_2 = 4.49$; $pH_3 = 6.56$

En théorie on a :

Réaction :	$CH_3COOH(aq)$	+ $H_2O(l)$	= $CH_3COO^-(aq)$	+ $H_3O^+(aq)$
El	ni	Excès	0	0
Elinter	ni-x	Excès	x	x
EF	0	Excès	ni	ni

D'où $pH=4$ pour les 3 acides. On considère que la réaction est totale dans tous les cas or cela ne correspond pas à la réalité. Activité intéressante pour discuter des incertitudes (type B) car pour l'acide fort il est probable qu'on trouve un peu plus que 4 d'où l'importance des incertitudes.

TE : Introduction à la notion d'acide fort/base forte pour lesquels la réaction est quasi-totale dans l'eau contrairement aux acides et bases faibles qui sont caractérisés par un équilibre chimique. Explication des symboles flèche unique, flèche double et =.

Temps 2 : Réactions acide faible/base faible

Activité cours :

Je commence par donner une fiche avec une partie de cours sur les acides et bases faibles : exemples (acides carboxyliques, amines, acides alpha-aminés...), définition de la constante d'acidité K_a qui est caractéristique des acides faibles et du pK_a en faisant le parallèle entre pH et pK_a . Un pK_a faible indique que l'acide est relativement fort.

Application : Reprendre l'activité précédente et écrire la constante d'acidité des acides faibles.

Définition du produit ionique de l'eau $K_e=10^{-14}$ et pK_e en faisant référence à la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

Application : A partir des deux couples acide/base de l'eau établis dans le temps 1 donner l'équation de réaction acido-basique pouvant se produire dans l'eau.

Description de l'échelle de pK_a et explication des diagrammes de prédominance. Faire établir la formule $pH=pK_a+\log([A^-]/[AH])$ par les élèves.

Exercices d'application pour travailler les relations entre K_a , pK_a , K_e , pK_e et pH.

Activité expérimentale : Détermination d'une constante d'acidité Nathan p344 (ou Bordas p329)

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

Mise en pratique : Elèves en binôme. Chacun réalise 2 dilutions. Le protocole est donné. Déterminer graphiquement la valeur du pK_a . Indiquer pour chaque solution quelle est l'espèce prédominante. REA, VAL

Faire chercher les élèves la valeur tabulée du pK_a de l'acide éthanoïque et la comparer avec la valeur expérimentale. Conclure sur les incertitudes de type A.

Pour que l'activité soit moins compliquée on peut éventuellement ne pas prendre la solution d'ions éthanoate et faire plus de dilution avec la solution d'acide éthanoïque.

TE : Constante d'acidité, échelle de pK_a dans l'eau, produit ionique de l'eau, domaines de prédominance.

Temps 3 : Réactions acide fort/base forte

Exemple d'une réaction acide-base entre acide et base forte

Compte tenu de la définition d'un acide ou base faible proposer une définition d'un acide fort ou base forte (réaction sur l'eau quasi-totale). A partir d'un tableau d'évolution déterminer la relation liant le pH et la concentration en soluté apporté C : $\text{pH} = -\log(C)$

Réaction :	AH (aq)	+ H ₂ O(l)	= A ⁻ (aq)	+ H ₃ O ⁺ (aq)
EI	ni	Excès	0	0
EInter	ni-x	Excès	x	x
EF	0	Excès	ni	ni

Introduction sur les réactions acido-basiques entre acide fort et base forte qui mènent à la réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau.

Activité expérimentale : Aspects thermiques lors d'une réaction entre acide fort et base forte Partie 2 Hachette p325

Objectif : Mettre en évidence l'influence des quantités de matière mises en jeu sur l'élévation de température observée. Voir les consignes de sécurité pour la manipulation d'acides et de bases fortes.

Mise en pratique :

Emettre une hypothèse sur ce qu'il peut se passer lors du rajout de réactif 2.

A votre avis quels précautions faut-il prendre avant de réaliser cette manipulation sachant que la température peut atteindre près de 100°C et que les concentrations sont de l'ordre de 1 mol/L. ?

Proposer un protocole pour voir l'impact des quantités de matière sur la température de la solution pendant la réaction. Le réaliser.

APP, COM

Consignes de sécurité :

- Ne pas tenir à la main le récipient lorsqu'on mélange acide fort et base forte.
- Porter blouse, gants et lunettes surtout lorsque les concentrations des solutions manipulées sont importantes.
- S'assurer que la verrerie résiste aux variations brutales de température
- Effectuer le mélange lentement en agitant continuellement
- Toujours verser l'acide dans l'eau car sinon comme la réaction est exothermique il peut y avoir vaporisation locale de la solution et projections d'acide.

TE : Consignes de sécurité. Savoir qu'une réaction acido-basique entre acide fort et base forte est exothermique.

Résolution de problème :

Situation déclenchante : Désireux d'éliminer la concurrence pour le concours du CAPES, Rafy



décide de préparer un repas qui ne manque pas de piquant pour ses valeureux camarades. Il décide notamment de faire une salade contenant du vinaigre pour lui et de l'acide chlorydrique ou du chlorure d'ammonium pour les autres. Malheureusement Rafy est un peu tête en l'air et a mélangé les solutions. Il décide d'aller voir son mentor Floflo pour lui demander conseil sur comment faire pour identifier son vinaigre. Trop occupée à tester son nouveau joujou le micro onde magique, elle l'aiguille vers ses minions c'est-à-dire vous pour résoudre le problème de Rafy. Aidez le à retrouver le vinaigre pour ne pas finir comme les autres !!!

NB : C'est l'hiver tout le monde est malade et a le nez bouché.

Doc 1 : Composition du vinaigre.

Doc 2 : Tableau avec plusieurs pKa des différents couples pouvant être impliqués.

Doc 3 : Risques liés à l'utilisation de solutions concentrées d'acides ou de bases.

Doc 4: Protocole pour étalonner un pH-mètre.

Doc 5: Matériel à disposition (pH- mètre, bécher, fiole jaugée, pipette jaugée, concentration identique pour les 3 solutions donnée)

Proposer le protocole : commencer par diluer les solutions, puis relever les valeurs de pH. A partir d'un tableau d'évolution et de la valeur de pH trouver le pKa et conclure avec le tableau.

ECE : Evaluation sur la partie ANA (proposition de protocole) REA (réalisation du protocole, indicateurs de réussite : gestes techniques réalisés correctement lors de la dilution,

étalonnage correct du pH-mètre, rinçage et séchage de l'électrode avant de changer de solution, utilisation des équipements de sécurité adaptés...)).

Temps 4 : Solutions tampons-Contrôle du pH en milieu biologique

Activité expérimentale : Etude de solutions tampons Nathan TS p346

Objectif : Comprendre comment sont réalisées les solutions tampons

Mise en pratique : cf livre ajout modéré d'acide, de base, ou d'eau pour diluer et voir l'impact sur le pH pour des solutions inconnues. Conclure sur quelles sont les solutions tampons.

TE : Définition et constitution d'une solution tampon (solution constituée d'un mélange en proportions voisines d'un acide faible et sa base conjuguée, pH alors proche du pKa)

Activité documentaire : Contrôle du pH dans un milieu biologique : le sang Bordas TS p347

Objectif : Extraire et exploiter des informations pour montrer l'importance du contrôle du pH sur le milieu biologique.

TE : Comparaison entre contrôle du pH en milieu biologique et solution tampon.

Evaluation sommative

1 pH d'une solution aqueuse

- OBJECTIF**
- Mesurer le pH d'une solution aqueuse.
 - Mettre en évidence la différence entre un acide fort et un acide faible.

1 Mesures du pH de solutions acides

Pour déterminer le pH d'une solution constituée d'un mélange inconnu de chlorure d'ammonium et d'ammoniac, vous allez comparer trois méthodes.

- Première méthode : vous disposez de trois indicateurs colorés : héliantine, bleu de bromothymol et phénolphthaléine, ainsi que de tubes à essais pour faire les tests que vous souhaitez. Proposez des protocoles pour vos tests et mettez-les en œuvre. À l'aide du tableau des indicateurs colorés en rabat de couverture, estimez le pH des solutions en précisant un intervalle de confiance.
- Deuxième méthode : vous disposez uniquement de papier pH. Même question.
- Troisième méthode : vous disposez à présent d'un pH-mètre et de son électrode de verre (**Fig. 1**). Même question. **Aide**
- Comparer les trois méthodes du point de vue de leur rapidité de mise en œuvre et de leur précision.

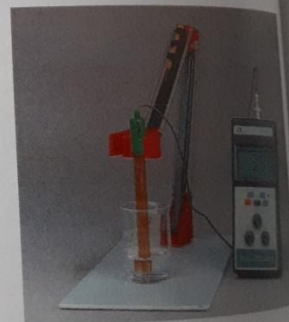


Fig. 1 pH-mètre de bureau.

2 Applications

Il s'agit d'utiliser la valeur du pH affichée par le pH-mètre pour étudier :

2 Effet

- OBJECTIF**
- Mettre en évidence l'effet de la température sur l'équilibre chimique.

Les réactions de combustion libèrent de l'énergie qui...

PROTOCOLE

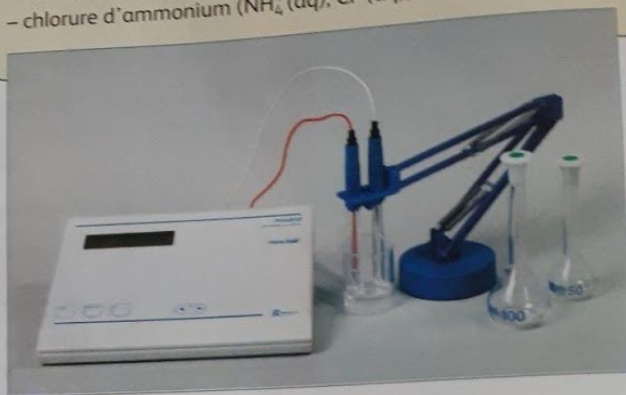
- Prélever une certaine quantité de solution dans un bécher.
- Fermer le couvercle du calorimètre.
- Remplir le calorimètre de la solution.
- Ajuster la température de la solution.
- Noter la température de la solution.
- Verser la solution dans le calorimètre.
- Com...

Notion d'équilibre acido-basique

► Un acide réagit avec la base H_2O selon une réaction acido-basique. Évaluons l'avancement de cette réaction grâce à la mesure du pH de la solution.

Expérience

- Étalonner le pH-mètre en suivant les indications de la fiche pratique 10.
- À l'aide du pH-mètre, mesurer le pH des solutions suivantes, de même concentration apportée $c = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$:
 - acide nitrique (HNO_3) ;
 - acide éthanóique (CH_3CO_2H) ;
 - chlorure d'ammonium ($NH_4^+(aq), Cl^-(aq)$).



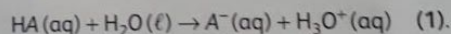
4 ► Mesure du pH d'une solution aqueuse par un pH-mètre muni de deux électrodes.

1 Exploiter les résultats

À partir des valeurs de pH mesurées, calculer la concentration en ions H_3O^+ dans chaque solution avec deux chiffres significatifs.

2 Interpréter

Les ions H_3O^+ présents en solution sont produits par la réaction entre un acide HA et la base H_2O d'équation :



A^- est la base conjuguée de l'acide HA.

- Écrire l'équation de cette réaction pour chacun des acides utilisés (HNO_3 , CH_3CO_2H et NH_4^+).
- Dresser le tableau d'évolution de la réaction générique (1) en notant V le volume de la solution. L'eau est le solvant, elle est donc en excès.
- Donner l'expression littérale de l'avancement maximal de cette réaction.
- En déduire la concentration finale attendue en ion H_3O^+ .
- Comparer cette valeur aux concentrations calculées au 1.

- La valeur mesurée correspond-elle à la valeur prévue ?
- La réponse est-elle la même pour les trois acides ?
- La différence éventuellement mesurée peut-elle être due aux incertitudes de mesure ?

f. Quelle hypothèse a-t-on émise pour calculer la concentration finale attendue en ion H_3O^+ à partir du tableau d'évolution ?

g. Attribuer à chacune des trois réactions de l'acide avec l'eau l'un des qualificatifs suivants : réaction totale ; réaction non totale.

h. Écrire de nouveau les équations de réaction de chacun des trois acides avec l'eau en utilisant une flèche simple \rightarrow pour les réactions totales et une double flèche \rightleftharpoons pour les réactions non totales.

Coup de pouce

Une solution d'acide HA de concentration apportée c est obtenue en introduisant une quantité cV d'acide dans un volume V d'eau.

Calcul pH activité 2: Notion Equilibre chimique

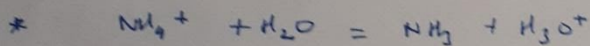
$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

	CH ₃ COOH	H ₂ O	CH ₃ COO ⁻	H ₃ O ⁺
EI	Ci	0	0	0
E Inter	Ci - x	-	x	x
EF	Ci - x _{max}	-	x _{max}	x _{max}

$$pK_a = 4,8 \Rightarrow K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x_{max}^2}{Ci - x_{max}}$$

$$\Rightarrow x_{max}^2 + K_a x_{max} - K_a Ci = 0 \Rightarrow pH = 4,49 < 6,5$$

on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau



on trouve que avec :

$$pK_a = 9,2 \quad K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \Rightarrow pH = 6,6 \neq 6,5$$

on ne peut négliger l'autoprotolyse de l'eau.

$$\text{donc } [H_3O^+]_T = [H_3O^+]_{K_a} + [H_3O^+]_{H_2O} = [NH_3] + [OH^-]$$

$$\Rightarrow h = \frac{K_e}{h} + \frac{K_a [NH_4^+]}{h} = K_e + \frac{K_a (1 - x_{max})}{h} = \frac{K_e + K_a (Ci - x)}{h}$$

$$\Rightarrow h^2 + K_a h - K_e - K_a Ci = 0 \Rightarrow pH = 6,56$$

* HNO₃ est un acide fort on doit trouver pH = -log Ci = 4.

Activités

1 ACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE

Compétences expérimentales mises en œuvre
• S'approprier • Analyser • Réaliser • Valider

1 Détermination d'une constante d'acidité

► Le couple $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ (acide éthanoïque/ion éthanoate) est un couple acide faible/base faible. Utilisons la pH-métrie pour déterminer une grandeur caractéristique de ce couple, appelée constante d'acidité.

Expériences



A ■ À l'aide d'un pH-mètre étalonné, mesurer le pH d'une solution d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de concentration apportée $c_A = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (→ Fiche pratique 10).

■ Diluer au $1/10^e$ puis au $1/100^e$ cette solution. Mesurer le pH des solutions obtenues.

■ Rassembler les résultats de mesure dans un tableur-grapheur.

B Reprendre le protocole de l'expérience **A** avec une solution d'éthanoate de sodium ($\text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq}), \text{Na}^+ (\text{aq})$) de concentration apportée : $c_B = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



1 ► Mesure de pH des solutions d'acide éthanoïque et des solutions d'éthanoate de sodium.

1 Exploiter les résultats

a. Comment évolue le pH lors d'une dilution ? Expliquer.

b. Répondre aux questions suivantes, qui concernent l'expérience **A**.

- Écrire l'équation de la réaction, notée (1), de l'acide $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ avec la base H_2O .
- Utiliser le tableur pour déterminer, à partir des valeurs de pH, la concentration en oxonium H_3O^+ dans chaque solution.
- Dresser le tableau d'évolution de la réaction (1), en notant V le volume de la solution.
- En s'appuyant sur le tableau d'évolution, exprimer les concentrations en acide éthanoïque et en ion éthanoate dans la solution en fonction de c_A et de $[\text{H}_3\text{O}^+]$.
- À l'aide du tableur, calculer les concentrations $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$ et $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$ dans chaque solution d'acide éthanoïque.

c. Répondre aux questions suivantes, qui concernent l'expérience **B**.

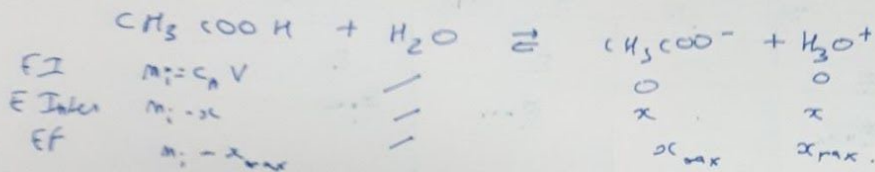
- Écrire l'équation de la réaction, notée (2), de la base CH_3CO_2^- avec l'acide H_2O .
- Utiliser le tableur pour déterminer, à partir des valeurs de pH, la concentration en oxonium H_3O^+ puis la concentration en ions hydroxyde HO^- dans chaque solution.
- Reprendre la démarche du **b.** pour déterminer, dans chaque solution, les concentrations $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]$ et $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$.

2 Conclure

Pour chaque solution étudiée, calculer, à l'aide du tableur, l'expression $-\log \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]} \right)$ en exprimant les concentrations en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Que constate-t-on ? La constante ainsi calculée est notée $\text{p}K_a$. La grandeur $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$ est appelée constante d'acidité du couple acide/base.

Achète expérimentale : Déterminer K_A

Expérience A :

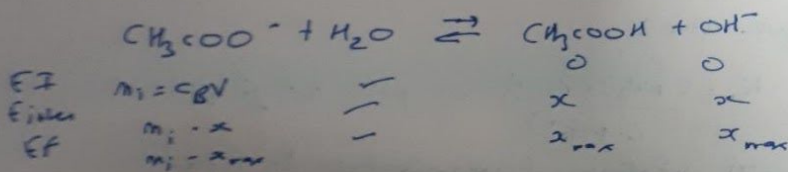


$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = n_i - x_{\max} = c_A V - [\text{H}_3\text{O}^+] V = V(c_A - [\text{H}_3\text{O}^+])$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = x_{\max} = [\text{H}_3\text{O}^+] V$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_A - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Expérience B :



$$\Rightarrow [\text{CH}_3\text{COOH}] = x_{\max} = [\text{OH}^-] V = \frac{K_e V}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = V(c_B - [\text{OH}^-]) = V\left(c_B - \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)$$

► Agiter, puis mesurer les pH des solutions obtenues, notés respectivement pH_1 et pH_2 .

ajoute une des espèces chimiques intervenant dans l'équation de la réaction ?

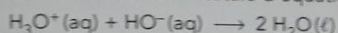
2 Réaction entre un acide fort et une base forte*

Certaines réactions chimiques s'accompagnent d'échange thermique. Qu'en est-il de la réaction entre un acide fort et une base forte ?

Compétence exigible au baccalauréat

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

L'acide chlorhydrique, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, et l'hydroxyde de sodium, $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$, réagissent selon une réaction totale d'équation :



► Observer les pictogrammes des réactifs utilisés. Rechercher les risques associés à leur utilisation et s'organiser en conséquence (rabat IV).

► Dans un premier bécher de 250 mL, verser 100 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration en soluté apporté $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

► Dans un second bécher de 250 mL, verser 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration en soluté apporté $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

► Mesurer la température initiale θ_i des deux solutions.

► Avec précaution, verser le contenu de l'un des béchers dans l'autre et agiter.

► Mesurer la température finale θ_f du mélange réactionnel.

► Recommencer l'expérience précédente avec des solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium diluées dix fois.

1 Comparer les températures finales atteintes par les deux mélanges réactionnels aux températures initiales.

2 Lors de la réaction étudiée, le système chimique absorbe-t-il ou cède-t-il de l'énergie thermique ?

3 Quelle est l'influence des concentrations des solutions sur l'élévation de température observée ?

En travaillant rapidement les pertes d'énergie vers l'extérieur sont négligeables devant l'énergie thermique \mathcal{E}_{th} libérée par la réaction. On considère les mesures de température de la première expérience.

4 Calculer l'énergie thermique \mathcal{E}_{th} libérée par la réaction sachant que $\mathcal{E}_{\text{th}} = m \cdot c \cdot (\theta_f - \theta_i)$.

Données : on assimile la masse m du mélange réactionnel à la masse d'un même volume d'eau et on suppose que : $c \approx c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$.

5 Calculer les quantités d'acide et de base utilisées lors de cette expérience.

6 En déduire la valeur de l'avancement maximal x_{max} de la réaction.

7 Quelle serait la valeur de l'énergie thermique \mathcal{E}_{th} si l'avancement était égal à une mole ?

8 La valeur de référence de l'énergie thermique \mathcal{E}_{th} , donnée dans les tables, est $\mathcal{E}_{\text{th}} = 57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Évaluer l'incertitude relative sur la valeur trouvée.

* Activité nécessitant les connaissances du cours de ce chapitre.

ACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE

3

Étude des propriétés d'une solution tampon

► Étudions les propriétés des solutions étalons utilisées pour étalonner les pH-mètres, également appelées solutions tampons.

Expériences



- A** ■ On dispose de six béchers de 150 mL. Dans chaque bécher, introduire un échantillon de volume 50 mL environ de l'une des six solutions suivantes :
- solutions étalons de pH 4, 7 et 10 ;
 - acide chlorhydrique de concentration $c_A = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 - eau du robinet ;
 - solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_B = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Mesurer le pH de chacune de ces solutions (→ Fiche pratique 10). Rassembler les résultats dans un tableau.
- B** ■ Diviser la classe en trois groupes.
- Chaque groupe mesure de nouveau le pH des six solutions, après avoir ajouté dans chaque bécher l'une des solutions du tableau ci-dessous.

Groupe	Solution
1	1 mL de solution d'hydroxyde de sodium de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
2	1 mL d'acide chlorhydrique de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
3	100 mL d'eau du robinet

- Rassembler les résultats de la classe dans un tableau.



3 Solutions acides ou basiques de différents pH.

1 Interpréter

Quelles sont les propriétés des solutions étalons mises en évidence par ces expériences ?

2 Prolonger l'expérience

On dispose d'une solution obtenue en mélangeant 100 mL d'une solution d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 100 mL d'une solution d'éthanoate de sodium $(\text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}), \text{Na}^+(\text{aq}))$ de même concentration.

- Proposer un protocole expérimental pour montrer que les propriétés de la solution obtenue sont celles d'une solution tampon.
- Mettre en œuvre ce protocole et conclure.

ACTIVITÉ

4

Infl

► De no
sont co
sur les

Une
cons
culi
tridi
tion
hyd
mol
sou
nan
10 pro
dér
rév
pas

4

Vocabulaire

Effet hydrophobe
tendance des chaînes carbonées apolaires à exclure l'eau et à s'associer entre elles.

une machine à réguler le pH

Les fonctions vitales de l'être humain obéissent à des constantes biologiques spécifiques.

Étude de document

Notre corps est constitué de 65 à 75 % d'eau. C'est donc essentiellement en milieu aqueux que se déroulent les processus métaboliques et les réactions chimiques qu'il nécessite. Le bon fonctionnement des enzymes, qui en sont les catalyseurs, dépend du pH des différentes solutions, qui doit toujours se situer dans une fourchette idéale de valeurs.

Par exemple, il doit être compris entre 7,3 et 7,4 dans le milieu extracellulaire (lymphe, liquide céphalo-rachidien), entre 7,37 et 7,43 dans le sang artériel, entre 7,2 et 7,3 dans le milieu intracellulaire (cellules sanguines et tissulaires), et entre 1,2 et 3,0 dans l'estomac. D'infimes variations de pH de ces milieux suffisent à perturber le métabolisme : une baisse de 0,3 unité de pH du sang provoque le coma, une de 0,5, la mort.

Au cours des activités métaboliques vitales (effort musculaire, respiration, digestion), des modifications incessantes de la composition chimique du sang, comme les accumulations d'acides, provoquent des variations de pH. Pour le maintenir constant, l'organisme dispose de différents systèmes tampons qui lui permettent de limiter ces écarts. Les échanges gazeux dans les poumons, la régulation rénale ainsi que le sang constituent les principaux systèmes tampons de l'organisme. Trois systèmes agissent dans le sang : le tampon dioxyde de carbone dissous/ion hydrogénocarbonate ($\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$), les protéines et le tampon phosphate ($\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})/\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$).

Les ions hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ constituent le tampon extracellulaire le plus important. À 37 °C, leur concen-

tration dans le sang est de $2,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et celle du $\text{CO}_2(\text{aq})$ est de $1,36 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Un excès d'acidité dans le sang entraîne la production de dioxyde de carbone, lequel est évacué par les poumons grâce à une protéine, l'hémoglobine (Fig. 1). La respiration réagit le plus rapidement en matière d'élimination des acides. Si une quantité excessive d'acides pénètre dans le sang, les poumons passent aussitôt en hyperventilation et expulsent donc plus de CO_2 . La régulation rénale du pH intervient un peu plus tard, mais elle permet d'éliminer des ions oxonium sans perdre les ions hydrogénocarbonate, lesquels sont en effet réabsorbés et réinjectés dans le sang.

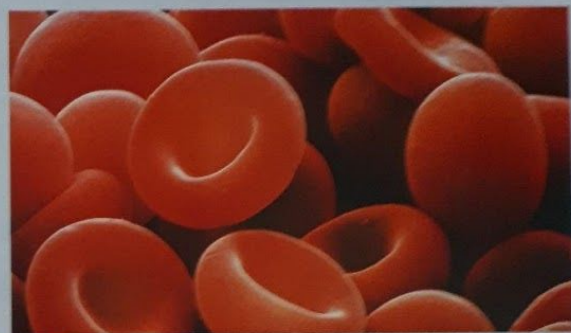


Fig. 1 L'hémoglobine des globules rouges permet le transport du dioxyde de carbone dans le sang.

Pistes de réflexion

1 a. En prenant 7,4 comme valeur moyenne du pH du sang, calculer la concentration des ions oxonium dans le sang.

b. La mort est-elle provoquée par une augmentation ou une diminution de l'acidité du sang ?

2 a. Écrire l'équation de la réaction entre le couple $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et l'eau.

b. Exprimer la constante d'équilibre K_{a1} du couple $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$.

c. Sachant qu'à 37 °C, $\text{p}K_{a1} = 6,1$, montrer que le pH du sang est bien imposé par le couple $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$.

3 a. Écrire l'équation de la réaction entre les ions dihydrogénophosphate $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$ et l'eau contenue dans le sang.

b. Exprimer la constante d'équilibre K_{a2} du couple $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})/\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$.

c. Sachant qu'à 37 °C, $\text{p}K_{a2} = 6,8$, et sachant que le sang contient en permanence quatre fois moins d'ions $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$

que d'ions $\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq})$, montrer que ces ions contribuent aussi au pH du sang.

4 Déterminer comment l'équilibre dans l'eau des ions hydrogénocarbonate est modifié après :

a. accumulation dans le sang d'ions oxonium (provenant par exemple de la digestion des aliments) ;

b. accumulation dans le sang de dioxyde de carbone (provenant de la dégradation des glucides lors de l'effort musculaire).

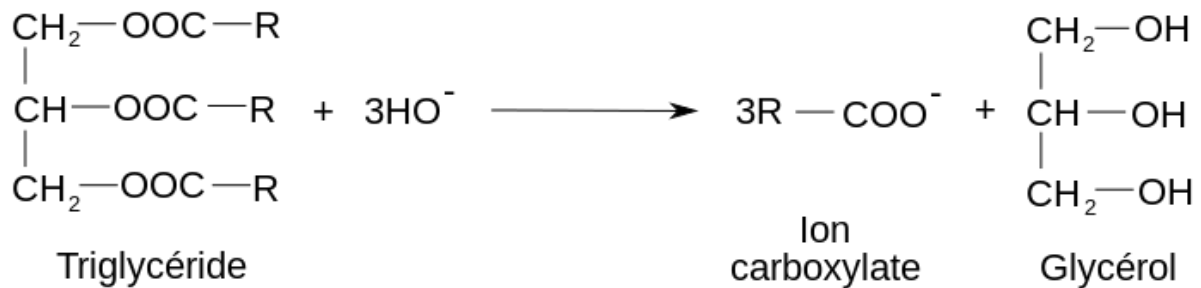
5 Quelles sont les réponses apportées par l'organisme pour atténuer ces modifications ?

Pour conclure

6 Réaliser un schéma simplifié synthétisant les trois processus corrélés mis en jeu pour réguler la valeur de pH du sang.

Papier pH : Le papier pH est en fait un papier spécial qui est imbibé d'un indicateur universel. Lorsque l'on trempe un morceau de papier pH dans une solution, il prend la tonalité correspondant au pH du milieu. Il est possible par ailleurs d'imbiber une bande de papier de n'importe quel indicateur — sans qu'il soit nécessairement un indicateur universel — puis d'ajouter quelques gouttes de la solution désirée sur cette bande. Cette technique est utilisée pour observer le changement de couleur sans avoir à mélanger l'indicateur au milieu, les indicateurs colorés étant souvent toxiques ou nocifs.

Savons :



Réaction entre acide carboxylique et base forte lors du mécanisme. Hydrolyse basique de l'ester.

Pluies acides : Cette acidification est due à la présence dans l'atmosphère de gaz susceptibles de se dissoudre dans l'eau en formant des espèces acides. Il s'agit essentiellement des oxydes de soufre (SO₂ et SO₃) et d'azote (NO et NO₂). Ces polluants réagissent dans l'atmosphère avec le dioxygène et l'eau pour former respectivement de l'acide sulfureux H₂SO₃ et de l'acide nitrique HNO₃. D'autres acides peuvent intervenir dans une moindre mesure : acide chlorhydrique, acide fluorhydrique, ammonium, acide formique, acide acétique...

Eau gazeuse : présence de l'acide carbonique dans l'eau gazeuse H₂CO₃ pK_a = 6.37 et 10.32

Eau de mer : Présence d'ions alcalins qui sont basiques.