

C11. COMPARER LA FORCE DES ACIDES ET DES BASES

1. Réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau

1.1. Produit ionique de l'eau

Activité 1.

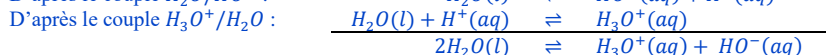
Document 1 – L'eau : une espèce amphotère

L'eau est un ampholyte. Elle fait partie du couple H_3O^+/H_2O et du couple H_2O/HO^- . Il peut donc se produire une réaction entre l'acide H_2O et la base H_2O .

1) Écrire les demi-équations traduisant la phrase : « Il peut donc se produire une réaction entre l'acide H_2O et la base H_2O ».

2) En déduire l'équation de la réaction modélisant la réaction entre l'acide H_2O et la base H_2O .

D'après le couple H_2O/HO^- :



3) Exprimer la constante d'équilibre K_e associée à cette réaction en fonction de $[H_3O^+]_{\text{eq}}$ et $[HO^-]_{\text{eq}}$.

$$K_e = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{c^\circ} \times \frac{[HO^-]_{\text{eq}}}{c^\circ}$$

Document 2 – pK_e

On définit le pK_e à partir de la constante d'équilibre K_e tel que : $pK_e = -\log K_e$

À 25°C, $pK_e = 14$.

4) Calculer la constante d'équilibre K_e à 25°C.

$$\begin{aligned} pK_e &= -\log K_e \\ -pK_e &= \log K_e \\ 10^{-pK_e} &= K_e \\ K_e &= 10^{-14} \end{aligned}$$

5) Calculer $[H_3O^+]_{\text{eq}}$ lorsque $pH = 7,0$.

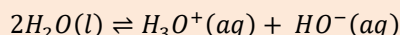
D'après la définition $pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{c^\circ}$ on a donc $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

6) À partir des questions 3) et 5), en déduire la concentration $[HO^-]_{\text{eq}}$ lorsque $pH = 7,0$.

$$K_e = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{c^\circ} \times \frac{[HO^-]_{\text{eq}}}{c^\circ} \text{ donc } [HO^-]_{\text{eq}} = \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{eq}}} \cdot c^\circ = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 1,0 \times 10^{(-14-(-7))} = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

À retenir

La réaction de l'eau, acide du couple H_2O/HO^- , avec l'eau, base du couple H_3O^+/H_2O , est appelée **autoprotolyse de l'eau**. Elle a pour équation :



La constante d'équilibre associée à cette équation est appelée **produit ionique de l'eau K_e** :

$$K_e = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{c^\circ} \times \frac{[HO^-]_{\text{eq}}}{c^\circ} \quad \left| \begin{array}{l} K_e : \text{produit ionique de l'eau ; sans unité} \\ [] : \text{concentration molaire (mol.L}^{-1}\text{)} \\ c^\circ : \text{concentration de référence } c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1} \end{array} \right.$$

Remarque : K_e ne dépend que de la température.

L'autoprotolyse de l'eau a lieu dans toutes les solutions aqueuses. Toutes solutions aqueuses contiennent donc des ions H_3O^+ et des ions HO^- .

On définit le pK_e tel que :

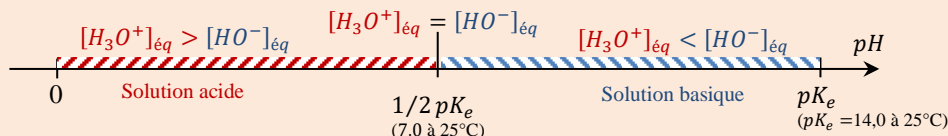
$$pK_e = -\log K_e$$

On a alors :

$$K_e = 10^{-pK_e}$$

à 25°C $pK_e = 14$ donc $K_e = 10^{-14}$ (avec 2 chiffres significatifs : $1,0 \times 10^{-14}$)

Visualisation du pK_e sur l'échelle de pH :



Attendus

- # Définir le produit ionique de l'eau K_e (connaître son expression)
- # Définir le pK_e (connaître son expression)
- # Écrire l'équation d'autoprotolyse de l'eau

Exercice 1.

On considère de l'eau pure.

7) Montrer que dans ces conditions $[H_3O^+]_{\text{eq}} = [HO^-]_{\text{eq}} = \sqrt{K_e}$.

$$K_e = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{c^0} \times \frac{[HO^-]_{\text{eq}}}{c^0}$$

D'après l'équation d'autoprotolyse de l'eau, à l'équilibre on a $n(H_3O^+)_{\text{eq}} = n(HO^-)_{\text{eq}}$ donc $[H_3O^+]_{\text{eq}} = [HO^-]_{\text{eq}}$

$$\text{Donc } K_e = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}^2}{c^0} \Leftrightarrow [H_3O^+]_{\text{eq}}^2 = K_e \cdot c^0 \Leftrightarrow [H_3O^+]_{\text{eq}} = c^0 \cdot \sqrt{K_e} = [HO^-]_{\text{eq}}$$

Le pK_e de l'eau pure à 50°C est $pK_e = 13,3$.

8) Calculer le produit ionique de l'eau à 50°C.

$$K_e = 10^{-pK_e} = 10^{-13,3} = 5,0 \times 10^{-14}$$

9) D'après la question 7) en déduire la concentration des ions hydronium H_3O^+ .

$$[H_3O^+]_{\text{eq}} = c^0 \cdot \sqrt{K_e} = 1,0 \times \sqrt{5,0 \times 10^{-14}} = 2,2 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

10) Quelle est le pH_{neutre} à cette température ?

$$pH_{\text{neutre}} = -\log \frac{[H_3O^+]}{c^0} = -\log(2,2 \times 10^{-7}) = 6,6 = \frac{1}{2} pK_e$$

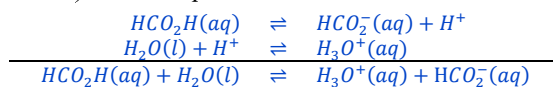
1.2. Acides et bases faibles

Activité 2. Acide méthanoïque

On considère une solution d'acide méthanoïque $HCO_2H(aq)$ de volume $V = 100 \text{ mL}$ et de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Son pH est de 2,9.

Données : HCO_2H/HCO_2^-

11) Écrire l'équation de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.



12) Montrer que la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau n'est pas totale en calculant le taux d'avancement final τ .

	...	+	$H_2O(l)$	\rightleftharpoons	...	+	...
État initial ($x = 0 \text{ mol}$)					0		0
État final (x_f)							

Avancement maximal :

$$x_{\text{max}} = C \cdot V = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \times 100 \times 10^{-3} \text{ L} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Avancement final :

$$x_f = n_f(H_3O^+) = [H_3O^+] \cdot V = 10^{-pH} \cdot V = 10^{-2,9} \times 100 \times 10^{-3} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

La réaction n'est pas totale ($x_f < x_{\text{max}}$)

Taux d'avancement final :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{1,3 \times 10^{-4} \text{ mol}}{1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0,13$$

À retenir

Un **acide est faible** lorsque la transformation modélisée par la réaction entre l'acide et l'eau n'est pas totale.

Une **base est faible** lorsque la transformation modélisée par la réaction entre la base et l'eau n'est pas totale.

Dans les deux cas, le taux d'avancement final est strictement inférieur à 1 : $\tau < 1$.

Équation pour un acide : $AH(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$

Équation pour une base : $A^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons AH(aq) + HO^-(aq)$

Attendus

- # Définir un acide ou une base faible
- # Montrer qu'une réaction d'un acide ou une base faible avec l'eau n'est pas totale (en calculant le taux d'avancement final)

Exercice 2.

Une solution d'ammoniac (NH_3) de concentration en solutés apportés $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C a un $pH = 10,6$.

Donnée : Produit ionique de l'eau à 25°C $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$.

13) Montrer que le taux d'avancement final est $\tau = 0,04$.

Ceci est une tâche complexe (problème). On peut présenter les étapes permettant la résolution :

- Écrire l'équation de la réaction
- Établir le tableau d'avancement
- Exprimer le taux d'avancement final τ
- Déterminer l'avancement maximal x_{max}
- Exprimer l'avancement final x_f à partir de $[H_3O^+]$ qui est relié au pH. La concentration $[H_3O^+]$ est obtenue à l'aide du produit ionique de l'eau.

L'exercice ne précise pas le volume, on prendra donc $V = 1L$

	$NH_3(aq)$	+	$H_2O(l)$	\rightleftharpoons	$NH_4^+(aq)$	+	$HO^-(aq)$
État initial ($x = 0 \text{ mol}$)	$1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$		Solvant (excès)		0		0
État final (x_f)	$n_f = 1,0 \times 10^{-2} - x_f$		Solvant (excès)		x_f		x_f

Avancement maximal : Il s'obtient en faisant :

$$n_f = 0 = 1,0 \times 10^{-2} - x_{\max}$$

$$x_{\max} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Taux d'avancement final :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

Avancement final : (d'après le tableau d'avancement)

$$x_f = [HO^-]_{\text{eq}} \cdot V$$

Concentration $[HO^-]$: d'après la définition du produit ionique de l'eau,

$$K_e = \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{c^o} \times \frac{[HO^-]_{\text{eq}}}{c^o}$$

$$[HO^-]_{\text{eq}} = \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{eq}}} \cdot c^{o2}$$

Concentration $[H_3O^+]$: d'après la définition du pH ,

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Résolution dans l'ordre des calculs :

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-10,6} = 2,51 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[HO^-] = \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{eq}}} \cdot c^{o2} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{2,51 \times 10^{-11}} \times 1,0^2 = 3,98 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$x_f = [HO^-]_{\text{eq}} \cdot V = 3,98 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{3,98 \times 10^{-4}}{1,0 \times 10^{-2}} = 0,0398 \approx 0,04$$

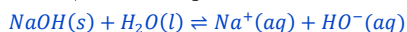
1.3. Acides et bases fortes

Activité 3.

Document 3 – Soude caustique

La soude caustique (soude pure) est un solide cristallin de formule $NaOH(s)$. Pour préparer une solution de soude, on verse toujours le solide dans l'eau (et non l'inverse) car la réaction est fortement exothermique et entraîne une élévation de température pouvant provoquer l'ébullition de l'eau. En solution aqueuse, il y a apparition d'ions $Na^+(aq)$ et $HO^-(aq)$.

14) Écrire l'équation de dissociation de la soude dans l'eau.



La solution obtenue a une concentration C en soude apportée.

15) Exprimer la concentration des ions hydronium $[H_3O^+]$ en fonction du produit ionique de l'eau K_e et de la concentration des ions hydroxyde $[HO^-]$.

$$K_e = \frac{[H_3O^+]}{c^o} \times \frac{[HO^-]}{c^o} \Leftrightarrow [H_3O^+] = \frac{K_e}{[HO^-]}$$

16) Exprimer le pH en fonction de K_e , de C et c^o .

$$pH = -\log \frac{[H_3O^+]}{c^o} = -\log \frac{K_e \cdot c^o}{[HO^-]}$$

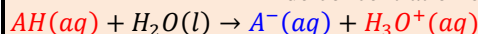
17) Montrer que le pH peut se mettre sous la forme : $pH = pK_e + \log \frac{C}{c^o}$

$$pH = -\log \frac{K_e \cdot c^o}{[HO^-]} = -\log \frac{K_e \cdot c^o}{C} = -(\log K_e + \log c^o - \log C) = -\log K_e - \log c^o + \log C = -\log K_e + \log \frac{C}{c^o} = pK_e + \log \frac{C}{c^o}$$

À retenir

Un **acide ou une base est forte** si leur réaction avec l'eau est totale ; le taux d'avancement final est égal à 1.

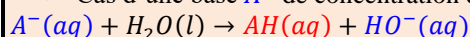
- Cas d'un acide **AH** de concentration en acide apporté C :



$$[H_3O^+]_f = C$$

$$pH = -\log \frac{C}{c^o}$$

- Cas d'une base **A⁻** de concentration en base apporté C :



$$pH = pK_e + \log \frac{C}{c^o}$$

Attendus

Définir un acide fort et une base forte (réaction totale avec l'eau)

Calculer le pH d'une solution obtenue à l'aide d'un acide fort dans de l'eau ou d'une base forte dans de l'eau

Remarques :

- La relation entre pK_e et K_e doit être connue
- les relations liant le $pH = -\log C$ et $pH = pK_e + \log C$ ne sont pas à connaître, mais il faut pouvoir les retrouver.
- La définition du pH et la formule pour le calculer sont déjà connus (chapitre 1 Modélisation des transformations acide-base)

1.4. Solutions courantes d'acides et de bases

À retenir

- Acides forts :
acide chlorhydrique ($H_3O^+(aq), Cl^-(aq)$), acide nitrique ($H_3O^+(aq), NO_3^-(aq)$)
- Acide faible :
acide éthanóïque ($CH_3COOH(aq)$)
- base forte :
soude ou hydroxyde de sodium ($Na^+(aq), HO^-(aq)$)
- base faible :
ammoniac ($NH_3(aq)$).

Attendus

Citer des solutions aqueuses d'acides et de bases courantes et les formules des espèces dissoutes associées

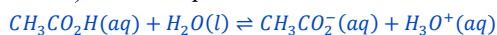
2. Constante d'acidité d'un couple acide-base

2.1. Définition de la constante d'acidité

Activité 4.

On fait réagir l'acide éthanóïque avec l'eau.

18) Écrire l'équation de cette réaction modélisant la transformation entre l'acide éthanóïque et l'eau.

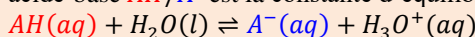


19) En déduire l'expression de la constante d'équilibre correspondante.

$$K = \frac{\frac{[CH_3CO_2^-]_{\text{eq}}}{c^\circ} \times \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{c^\circ}}{\frac{[CH_3CO_2H]_{\text{eq}}}{c^\circ}}$$

À retenir

La **constante d'acidité** K_A d'un couple acide-base AH/A^- est la constante d'équilibre associée à l'équation :



$$K_A = \frac{\frac{[A^-]_{\text{eq}}}{c^\circ} \times \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{c^\circ}}{\frac{[AH]_{\text{eq}}}{c^\circ}} \quad \left| \begin{array}{l} K_A : \text{constante d'acidité (sans unité)} \\ [] : \text{concentration molaire (mol.L}^{-1}\text{)} \\ c^\circ : \text{concentration de référence } c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1} \end{array} \right.$$

On définit également le pK_A tel que :

$$pK_A = -\log K_A \quad | \quad pK_A : \text{sans unité}$$

On obtient :

$$K_A = 10^{-pK_A}$$

Attendus

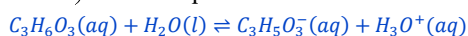
Connaître l'expression de la constante d'acidité

Connaître la relation entre pK_A et K_A

Exercice 3.

La réaction entre l'acide lactique $C_3H_6O_3$ et l'eau n'est pas totale. Le pK_A du couple $C_3H_5O_3^-/C_3H_6O_3$ est 3,9 à la température ambiante.

20) Écrire l'équation de la réaction.



21) Exprimer la constante d'acidité K_A associée.

$$K_A = \frac{\frac{[C_3H_5O_3^-]_{\text{eq}}}{c^\circ} \times \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{c^\circ}}{\frac{[C_3H_6O_3]_{\text{eq}}}{c^\circ}}$$

22) À la température ambiante, l'état d'équilibre est caractérisé par $[C_3H_5O_3^-]_{\text{eq}} = [H_3O^+]_{\text{eq}} = 2,5 \text{ mmol.L}^{-1}$. En déduire la valeur de la concentration $[C_3H_6O_3]_{\text{eq}}$.

$$K_A = \frac{\frac{[C_3H_5O_3^-]_{\text{éq}}}{c^\circ} \times \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^\circ}}{\frac{[C_3H_6O_3]_{\text{éq}}}{c^\circ}} \Leftrightarrow K_A \times \frac{[C_3H_6O_3]_{\text{éq}}}{c^\circ} = \frac{[C_3H_5O_3^-]_{\text{éq}}}{c^\circ} \times \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^\circ} \Leftrightarrow \frac{[C_3H_6O_3]_{\text{éq}}}{c^\circ} = \frac{\frac{[C_3H_5O_3^-]_{\text{éq}}}{c^\circ} \times \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^\circ}}{K_A}$$

$$\frac{[C_3H_6O_3]_{\text{éq}}}{c^\circ} = \frac{\frac{[C_3H_5O_3^-]_{\text{éq}}}{c^\circ} \times \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^\circ}}{10^{-pK_A}} = \frac{(2,5 \times 10^{-3})^2}{10^{-3,9}} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

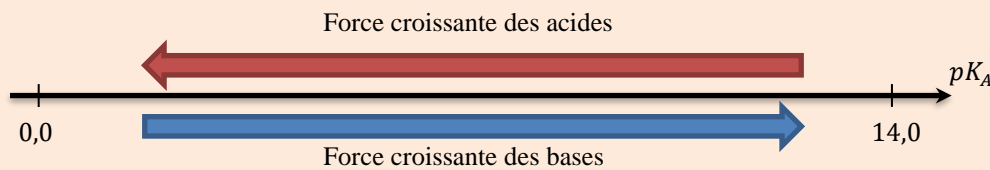
2.2. Forces des acides et des bases

À retenir

La **force d'un acide** ou d'une base est liée au pK_A .

Dans l'eau,

- Un **acide** est d'autant plus fort que le pK_A du couple auquel il appartient est **petit**.
- Une **base** est d'autant plus forte que le pK_A du couple auquel elle appartient est **grand**.



Exemple :

d'acide fort : l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide nitrique (HNO_3)

de base forte : la soude ou hydroxyde de sodium ($NaOH$), la potasse ou hydroxyde de potassium (KOH)

Attendus

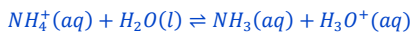
Connaître le sens d'évolution du pK_A en fonction de la force de l'acide ou de la base

2.3. Espèce prédominante d'un couple

Activité 5.

On considère le couple NH_4^+/NH_3 de $pK_A = 9,2$.

23) Écrire l'équation de la réaction entre les ions ammonium $NH_4^+(aq)$ et l'eau $H_2O(l)$.



24) Exprimer la constante d'acidité K_A du couple NH_4^+/NH_3 .

$$K_A = \frac{\frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{c^\circ} \times \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^\circ}}{\frac{[NH_4^+]_{\text{éq}}}{c^\circ}}$$

25) Exprimer le pK_A en fonction de $[H_3O^+]_{\text{éq}}$, $[NH_4^+]_{\text{éq}}$ et $[NH_3]_{\text{éq}}$.

$$pK_A = -\log K_A = -\log \left(\frac{\frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{c^\circ} \times \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^\circ}}{\frac{[NH_4^+]_{\text{éq}}}{c^\circ}} \right)$$

26) En déduire que le pH peut se mettre sous la forme $pH = pK_A + \log(\dots)$.

$$\begin{aligned} pK_A &= -\left(\log \left(\frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right) + \log \left(\frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right) - \log \left(\frac{[NH_4^+]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right) \right) \\ &= -\log \left(\frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right) - \underbrace{\log \left(\frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right)}_{pH} + \log \left(\frac{[NH_4^+]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right) \\ &= -\log \left(\frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right) + pH + \log \left(\frac{[NH_4^+]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right) \\ pH &= pK_A + \log \left(\frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right) - \log \left(\frac{[NH_4^+]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right) \\ pH &= pK_A + \log \left(\frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}} \right) \end{aligned}$$

27) D'après la question précédente, à quelle condition aura-t-on $pH = pK_A$?

$$pH = pK_A \text{ si } \log \left(\frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}} \right) = 0, \text{ donc si } \frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}} = 1 \Leftrightarrow [NH_3]_{\text{éq}} = [NH_4^+]_{\text{éq}}$$

28) Pour quelles conditions sur $[NH_4^+]$ et $[NH_3]$ aura-t-on $pH < pK_A$?

$pH < pK_A$ si $\log\left(\frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}}\right) < 0$ c'est-à-dire si $\frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}} < 1$; autrement dit, si $[NH_3]_{\text{éq}} < [NH_4^+]_{\text{éq}}$

29) Même question, mais pour avoir $pH > pK_A$?

$pH > pK_A$ si $\log\left(\frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}}\right) > 0$ c'est-à-dire si $\frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{[NH_4^+]_{\text{éq}}} > 1$; autrement dit, si $[NH_3]_{\text{éq}} > [NH_4^+]_{\text{éq}}$

À retenir

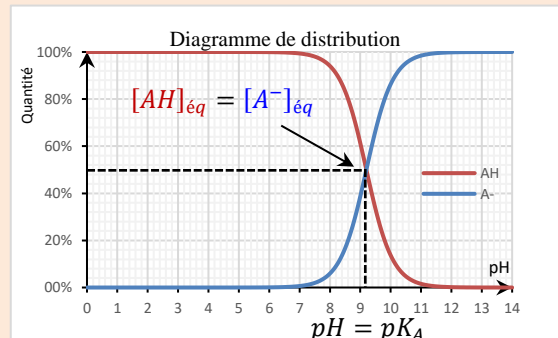
Pour le couple AH/A^- on a :

$$pK_A = -\log K_A = -\log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{\frac{[AH]_{\text{éq}}}{c^o}}\right) \text{ or } -\log\left(\frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^o}\right) = pH$$

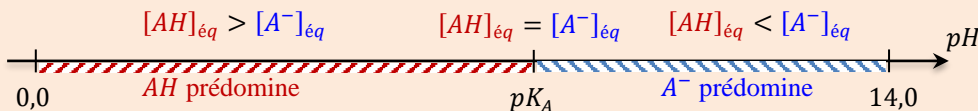
donc

$$pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right)$$

Le **diagramme de distribution** représente les pourcentages (généralement) des espèces acide et basique d'un même couple en fonction du pH de la solution.

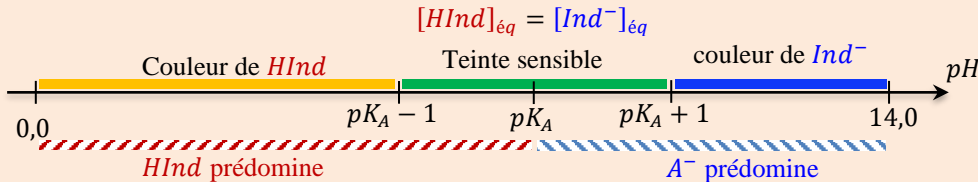


Le **diagramme de prédominance** du couple représente les domaines de prédominance de l'espèce acide et de l'espèce basique en fonction du pH .



Cas des indicateurs colorés.

Un **indicateur coloré** acido-basique est un couple acide-base, noté généralement $HInd/Ind^-$, dont les espèces conjuguées ont des couleurs différentes. Lorsque le pH est « loin » du pK_A les différentes couleurs sont bien distincts, mais lorsqu'on s'approche du pK_A , dans l'intervalle $[pK_A - 1; pK_A + 1]$ il y a un mélange des deux couleurs qu'on appelle **teinte sensible**.

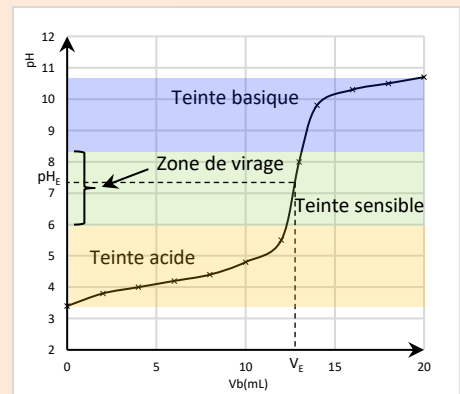
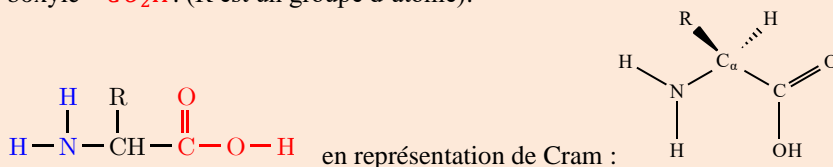


Les indicateurs colorés sont utilisés pour réaliser des titrages (titrages colorimétriques). L'équivalence est repérée par un changement de couleur dû à l'indicateur coloré. **La zone de virage** est le domaine pour lequel la solution prend la teinte sensible de l'indicateur coloré.

Lorsque l'indicateur coloré est adapté au titrage, la zone de virage de l'indicateur coloré contient le pH à l'équivalence du titrage pH_E .

Cas des acides α -aminés.

Un **acide α -aminé** $H_2N - CHR - CO_2H$ est un acide carboxyle comportant un groupe amine $-NH_2$ sur le premier carbone (carbone α) relié au groupe carboxyle $-CO_2H$. (R est un groupe d'atome).

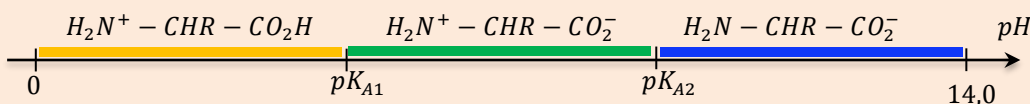


Les acides α -aminés sont des molécules amphotères. En solution aqueuse, selon le pH , trois formes vont être possible :

$H_2N^+ - CHR - CO_2H$ pour $pH < pK_{A1}$

$H_2N^+ - CHR - CO_2^-$ (c'est un zwitterion car elle possède une charge + et -) pour $pK_{A1} < pH < pK_{A2}$

$H_2N - CHR - CO_2^-$ pour $pH > pK_{A2}$



Attendus

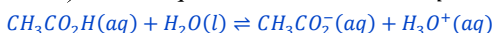
- # Savoir représenter le diagramme de prédominance d'un couple acide-base
- # Exploiter un diagramme de prédominance ou distribution d'un couple acide-base et dans le cas des indicateurs colorés et des acides α -aminés
- # Être capable de retrouver la relation $pH = pK_A + \log(A-/AH)$
- # Définir un acide α -aminé et savoir placer les trois formes prédominantes sur le diagramme de prédominance.

Activité 6.

Document 4 – Propriétés d'une solution particulière...

À 25°C, on prépare une solution S constituée d'acide éthanóïque CH_3CO_2H et de sa base conjuguée l'ion éthanóate $CH_3CO_2^-$ avec $[CH_3CO_2H]_{\text{éq}} = [CH_3CO_2^-]_{\text{éq}} = 0,10 \text{ mol. L}^{-1}$. Le pK_A du couple $CH_3CO_2H/CH_3CO_2^-$ est 4,76 à 25°C.

30) Montrer que dans ces conditions, $pH = 4,76$.



$$K_A = \frac{\frac{[CH_3CO_2^-]_{\text{éq}}}{c^\circ} \times \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^\circ}}{\frac{[CH_3CO_2H]_{\text{éq}}}{c^\circ}}$$

$$pK_A = -\log K_A = -\log \left(\frac{\frac{[CH_3CO_2^-]_{\text{éq}}}{c^\circ} \times \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^\circ}}{\frac{[CH_3CO_2H]_{\text{éq}}}{c^\circ}} \right)$$

$$pK_A = -\log \left(\frac{[CH_3CO_2^-]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right) - \log \left(\frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right) + \log \left(\frac{[CH_3CO_2H]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right)$$

pH

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[CH_3CO_2^-]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right) - \log \left(\frac{[CH_3CO_2H]_{\text{éq}}}{c^\circ} \right)$$

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[CH_3CO_2^-]_{\text{éq}}}{[CH_3CO_2H]_{\text{éq}}} \right)$$

$$= pK_A + \log \left(\frac{0,10}{0,10} \right)$$

$$pH = pK_A = 4,76$$

31) On dilue alors la solution 10 fois. Les concentrations $[CH_3CO_2H]_{\text{éq}}$ et $[CH_3CO_2^-]_{\text{éq}}$ sont alors divisées par 10. Comment varie le pH ?

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{\frac{0,10}{10}}{\frac{0,10}{10}} \right) = pK_A + \log(1) = pK_A = 4,76$$

On ajoute $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ d'ions oxonium H_3O^+ (les ions hydronium H_3O^+ sont les plus simples des ions oxonium) à la solution S. Il se produit la réaction $CH_3CO_2^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons CH_3CO_2H(aq) + H_2O(l)$

32) Lors de l'ajout des ions oxonium, que peut-on dire de la quantité d'ions $CH_3CO_2^-$ consommés et la quantité de molécules CH_3CO_2H formées dans la solution ?

Si on ajoute $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ d'ions H_3O^+ , la quantité d'ions $CH_3CO_2^-$ est de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.

La quantité de molécules $CH_3CO_2H(aq)$ formées est de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.

33) En déduire les nouvelles concentrations $[CH_3CO_2^-]_{\text{éq}}$ et $[CH_3CO_2H]_{\text{éq}}$?

$$[CH_3CO_2^-]_{\text{éq}} = 0,10 \text{ mol. L}^{-1} - 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1} = 0,09 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$[CH_3CO_2H]_{\text{éq}} = 0,10 \text{ mol. L}^{-1} + 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1} = 0,11 \text{ mol. L}^{-1}$$

34) Calculer alors le pH de la solution après l'ajout des ions oxonium. Conclure.

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{0,09}{0,11} \right) = 4,76 - 0,09 = 4,67 \approx 4,76$$

Le pH a très peu varié.

À retenir

Une **solution tampon** est une solution pour laquelle le pH varie peu par dilution ou par ajout modéré d'un acide ou d'une base.

Elle est constituée d'un acide faible et de sa base conjuguée ayant des concentrations très proches.

On les utilise pour étalonner les pH -mètres, séparer des espèces chimiques etc.

Attendus

- # Connaître les propriétés d'une solution tampon.

Exercice 4.

Les poils urticants des orties contiennent de l'acide méthanoïque $HCOOH$. Lors du contact avec la peau, ces poils se brisent et libèrent, entre autres, cet acide faible qui réagit alors avec l'eau présente dans la peau, causant une sensation de brûlure. Un volume $V_a = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution d'acide méthanoïque est titré par une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+(aq) + HO^-(aq)$) de concentration $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

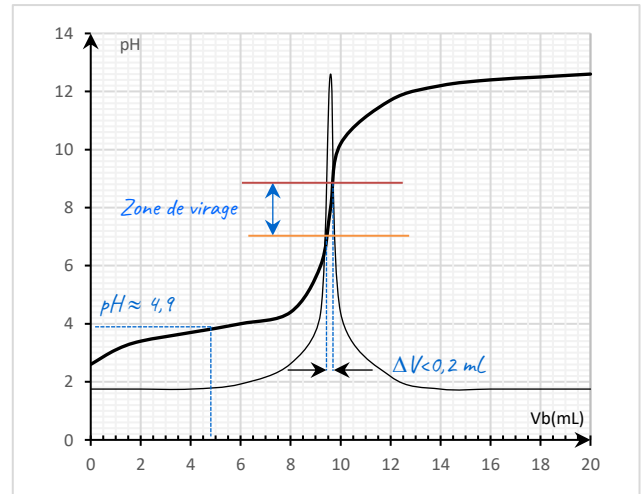
Pour ce faire, on mesure le pH de cette solution pour chaque volume V_b de solution titrante ajouté. La courbe de titrage ainsi que la courbe dérivée obtenues sont données ci-contre.

Données :

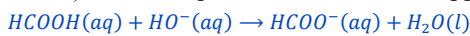
À 25°C , $pK_e = 14,0$

Indicateurs colorés et leur zone de virage :

Nom	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Bleu de bromophénol	Jaune	3,0 – 4,6	Bleu
Hélianthine	Rouge	3,1 – 4,4	Jaune
Rouge de méthyle	Rouge	4,4 – 6,2	Jaune
Bleu de bromothymol (BBT)	Jaune	6,0 – 7,6	Bleu
Rouge de crésol	Jaune	7,0 – 8,8	Rouge
Phénolphtaléine	Incolore	8,2 – 9,8	Rose
Jaune d'alizarine	Jaune	10,1 – 12,0	Rouge



35) Écrire l'équation de la réaction support du titrage.



36) Déterminer, à partir de la courbe de titrage, le volume V_{bE} de solution titrante versé à l'équivalence.

Méthode de la dérivée : l'abscisse de l'extremum correspond au volume versé à l'équivalence : $V_{bE} = 9,8 \text{ mL}$

37) Quel indicateur coloré pourrait-on choisir pour repérer cette équivalence ?

Le saut de pH étant entre 5 et 11. Le pH_E à l'équivalence est vers 8, l'indicateur adapté est le rouge de crésol.

38) D'après la courbe de titrage, pour quel intervalle de volumes le virage de l'indicateur aurait-il lieu ?

Le virage se fait pour un intervalle $\Delta V \approx 0,2 \text{ mL}$

39) La précision d'un tel titrage colorimétrique serait-elle satisfaisante ?

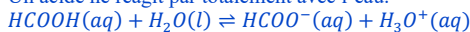
Suffisamment précise

40) On appelle « demi-équivalence » l'état du titrage pour lequel le volume de solution titrante versé est égal à la moitié du volume V_{bE} . Que peut-on dire des concentrations des espèces acide et basique du couple, à la demi-équivalence ? (c'est-à-dire donner une relation entre $[HCOOH]$ et $[HCOO^-]$).

À la demi-équivalence le volume versé est $V = \frac{V_{bE}}{2}$. D'après l'équation de titrage, à la demi-équivalence, on a la quantité de $HCOOH$ restante qui est égale à la quantité de $HCOO^-$ formé, donc $[HCOOH] = [HCOO^-]$.

41) Définir un acide faible puis écrire l'équation de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau.

Un acide ne réagit pas totalement avec l'eau.



42) Définir puis exprimer la constante d'acidité K_A du couple de l'acide méthanoïque.

La constante d'acidité K_A correspond à la constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau du couple acide-base.

$$K_A = \frac{\frac{[HCOO^-]_{\text{eq}}}{c^\circ} \times \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{c^\circ}}{\frac{[HCOOH]_{\text{eq}}}{c^\circ}}$$

43) En déduire la relation entre le pH d'une solution d'acide méthanoïque et le pK_A du couple. Que devient cette relation lorsqu'il y a dans la solution autant d'espèce acide que d'espèce basique ?

$$pK_A = -\log K_A = -\log \left(\frac{\frac{[HCO_2^-]_{\text{eq}}}{c^\circ} \times \frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{c^\circ}}{\frac{[HCO_2H]_{\text{eq}}}{c^\circ}} \right)$$

$$pK_A = -\log \left(\frac{[HCO_2^-]_{\text{eq}}}{c^\circ} \right) - \log \left(\frac{[H_3O^+]_{\text{eq}}}{c^\circ} \right) + \log \left(\frac{[HCO_2H]_{\text{eq}}}{c^\circ} \right)$$

pH

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[HCO_2^-]_{\text{eq}}}{c^\circ} \right) - \log \left(\frac{[HCO_2H]_{\text{eq}}}{c^\circ} \right)$$

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[HCO_2^-]_{\text{eq}}}{[HCO_2H]_{\text{eq}}} \right)$$

Si les quantités de l'espèce acide est égale à la quantité de l'espèce basique on a :

$$pH = pK_A + \log(1)$$

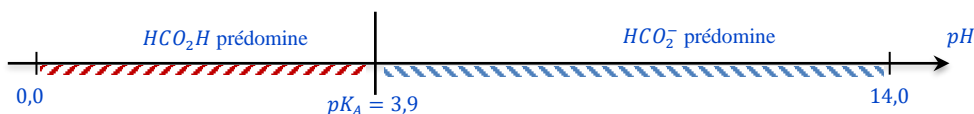
$$pH = pK_A$$

44) Déduire du pH de la solution à la demi-équivalence la valeur du pK_A de l'acide méthanoïque.

$pK_A = pH$ à la demi-équivalence, pour un volume versé $V = \frac{V_{bE}}{2} = 4,9 \text{ mL}$, on trouve $pH \approx 3,9$.

45) Établir le diagramme de prédominance du couple de l'acide méthanoïque. Quelle forme prédomine si $V_b < \frac{V_{bE}}{2}$? Si

$V_b > \frac{V_{bE}}{2} \text{ mL}$.



46) Calculer la variation de pH lorsque V_b varie entre 2,0 et 8,0 mL. Pourquoi dit-on qu'à la demi-équivalence, le mélange réactionnel est une solution tampon ?

À $V = 2 \text{ mL}$, $pH = 3,4$ et à $V = 8 \text{ mL}$, $pH = 4,4$

La variation de pH est donc de $4,4 - 3,4 = 1$. Le pH de la solution varie peu par ajout modéré base ($8 - 2 = 6 \text{ mL}$) ce qui est une propriété d'une solution tampon. Le pH de la solution varie peu par ajout modéré base ($8 - 2 = 6 \text{ mL}$) ce qui est une propriété d'une solution tampon.

□