



# Chapitre E2- Comparer les acides et les bases

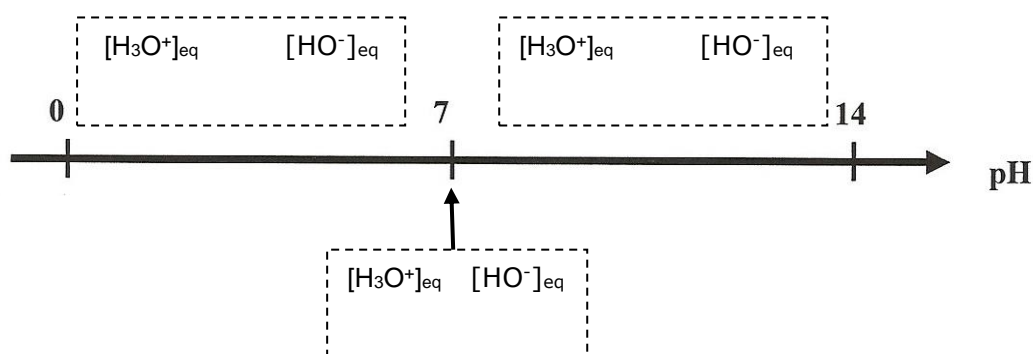
## Activité 1 : De l'eau pure, vraiment ?

1. Écrire les deux couples de l'eau. Comment qualifie-t-on la molécule d'eau ?
2. On rappelle qu'une eau pure à 25°C (distillée un grand nombre de fois) a une conductivité faible mais non nulle et un pH = 7,0.

En déduire l'équation de réaction acido-basique faisant intervenir l'eau comme unique réactif en accord avec les propriétés précédentes : c'est **l'autoprotolyse de l'eau**. Vous réfléchirez au symbole adapté à cette équation.

3. **Le produit ionique de l'eau**, noté  $K_e$ , est la constante d'équilibre associée à l'autoprotolyse de l'eau. A l'aide de vos connaissances, donner l'expression littérale de  $Q_{r,f} = K_e$  (Voir Modèle du chapitre E1) puis calculer la valeur de  $K_e$  à 25°C.

4. Il est important de comprendre que la réaction d'autoprotolyse de l'eau a lieu dans toutes les solutions aqueuses. Compléter le diagramme suivant en indiquant : pour chaque domaine repéré par un cadre :
- la comparaison des concentrations des ions hydronium et hydroxydes ( $= ; < ; >$ ),
  - l'adjectif adapté pour qualifier les solutions aqueuses (neutre, acide et basique).



### 5. Vérification

On considère une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de pH = 2,8 et une solution aqueuse d'ammoniac de pH = 10,6. Calculer  $[H_3O^+]_{eq}$  puis  $[HO^-]_{eq}$  pour ces deux solutions.

## Activité 2 (exp) : Des acides... plus ou moins

### Matériel et solutions aqueuses :

- solution  $S_1$  d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$ ), de concentration  $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- solution  $S_2$  d'acide éthanöique ( $CH_3COOH_{(aq)}$ ), de concentration  $C_2 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- solution  $S_3$  d'acide lactique de concentration  $C_3 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- solution  $S_4$  d'hydroxyde de sodium ( $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$ ) de concentration  $C_4 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- solution  $S_5$  d'ammoniac ( $NH_3_{(aq)}$ ) de concentration  $C_5 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ,
- éprouvette graduée de 50 mL
- 3 béchers de 100 mL
- pHmètre, mode d'emploi, solutions tampons

Étalonner le pH-mètre à l'aide de solutions dites tampons.

1. Quel est d'après-vous la propriété d'une solution tampon ?
2. Mesurer le pH des 5 solutions puis calculer les concentrations  $[H_3O^+]_f$  et  $[HO^-]_f$ .

solutions	pH <sub>mesuré</sub>	$[H_3O^+]_f$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[HO^-]_f$ (mol.L <sup>-1</sup> )	X <sub>f</sub>	Taux d'avancement final $\frac{x_f}{x_{max}}$
1					
2					
3					
4					
5					

3. a) On s'intéresse d'abord aux comportements des 3 acides. On note AH un acide pour la suite de l'étude : compléter de façon littérale les 3 premières lignes du tableau d'avancement pour la réaction d'un acide AH avec l'eau, calculer  $n_a$ .

On donne  $C_a = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et  $V_a = 50 \text{ mL}$

État initial	$x = 0$	$n_a =$	solvant		
État intermédiaire	$x$				
État final théorique	$x_{\max}$				
État final réel	$x_f$				

- b) A partir de la valeur de  $x_{\max}$ , calculer la valeur de la concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\max}$ .  
 c) Pour chacun des 3 acides, comparer  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\max}$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$  issue de la mesure du pH. Commenter puis interpréter ces résultats (les différences constatées sont-elles dues à des incertitudes des mesures ou bien faut-il trouver une autre explication ?)  
 d) Remplir la 4<sup>e</sup> ligne du tableau d'avancement puis calculer l'avancement final  $x_f$  pour les 3 acides puis compléter les deux dernières colonnes du tableau de début d'activité.  
 e) Proposer un classement par force croissante pour ces 3 acides. Quel acide peut-on qualifier de « fort » ?
4. Par analogie, proposer une analyse des résultats obtenus pour les 2 bases que l'on notera  $A^-$ .

### Activité 3 (exp) : Mais il faut aussi savoir classer les acides faibles entre eux ... une idée ?

L'activité 2 a mis en évidence le fait que l'acide éthanoïque est un acide faible. Cela signifie que sa réaction avec l'eau conduit à un état d'équilibre : la constante d'équilibre associée est **la constante d'acidité**, notée  $K_a$  du couple acide/base considéré.

- A partir des résultats obtenus dans l'activité précédente, indiquer une valeur expérimentale de cette constante d'acidité  $K_a$  puis  $pK_a$  pour le couple  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ .
- On considère maintenant l'acide méthanoïque, acide faible dont on cherche à déterminer la constante d'acidité du couple  $\text{HCO}_2\text{H} / \text{HCO}_2^-$ . Écrire l'équation de la réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau puis donner l'expression de la constante d'acidité de ce couple en fonction de  $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$  et  $C_a$ , concentration en soluté apporté.

On donne la mesure de pH obtenue avec une solution, calculer les différentes grandeurs.

$C_a$ (mol.L <sup>-1</sup> )	pH <sub>mesuré</sub>	$[\text{H}_3\text{O}^+]_f$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$K_a$	$pK_a$
0,050	2,5			

- Pour la même valeur de concentration en soluté apporté, comparer chacune de ces valeurs à celles obtenues pour le couple  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{CH}_3\text{CO}_2^-$  ? D'après vous quel est l'acide le plus faible ? Justifier votre réponse.
- Calculer les valeurs manquantes dans le tableau ci-dessous. En déduire l'information qu'apporte la constante d'acidité d'un couple. Classer les 3 acides proposés à partir des valeurs de  $K_a$  et de  $pK_a$  en précisant : - l'acide qui réagit le moins avec l'eau à celui qui réagit majoritairement avec l'eau  
 - dans ce classement, comment évolue  $K_a$  puis  $pK_a$  ? Justifier vos réponses.

#### Document : Quelques valeurs de constantes d'acidité $K_a$ ou $pK_a$ à 25 °C

Couple acide/base	$K_a$	$pK_a$
$\text{HCOOH}_{(aq)} / \text{HCOO}^-_{(aq)}$		3,80
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} / \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	
$\text{NH}_4^+_{(aq)} / \text{NH}_3_{(aq)}$	$6,31 \cdot 10^{-10}$	

### Activité 4 : Mesurer le pH on sait faire, mais on peut aussi prévoir le pH d'une solution acide ou basique par calcul.

#### 1. Expression du pH d'une solution d'acide fort

a) On considère une solution aqueuse d'acide fort AH de concentration en soluté apporté notée  $C_a$ . Le volume total de la solution obtenue est noté  $V_a$ .

A l'aide du tableau d'avancement de l'activité 2, donner l'expression de  $[H_3O^+]_f$ ;

b) En déduire l'expression du pH d'une solution aqueuse d'acide fort.

c) Calculer le pH d'une solution d'acide fort de concentration  $C_a = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Ce résultat est-il cohérent avec la mesure correspondante faite à l'activité 2 ?

#### 2. Expression du pH d'une solution de base forte

A partir de l'équation de la réaction d'une base forte  $A^-$  dans l'eau et d'un raisonnement similaire à celui fait en 1, établir l'expression du pH.

#### 3. Détermination du pH d'une solution d'acide faible

a) La relation établie en 1.b n'est plus valable dans le cas d'un acide faible mais quelle inégalité peut-on écrire ?

b) A l'activité 3, rechercher l'expression de la constante d'acidité en fonction de  $[H_3O^+]_f$  et  $C_a$ . Simplifier l'écriture de cette expression en posant  $[H_3O^+]_f = h$  puis établir une équation du 2<sup>nd</sup> degré où  $h$  est solution.

c) Remplacer par les valeurs de  $K_a = 1,58 \times 10^{-5}$  et  $C_a = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  puis rechercher la valeur de  $h > 0$ .

d) Calculer le pH de cette solution d'acide éthanoïque faible et comparer à la mesure faite à l'activité 2.

### Activité 5 : Acides et bases faible en solution : comparons pH et pKa !

1. Rappeler l'expression de la constante d'acidité  $K_a$  d'un couple  $AH/A^-$ . En déduire la relation entre le pH d'une solution aqueuse d'un acide AH, la constante d'acidité  $K_a$  du couple et le rapport  $\frac{[A^-]}{[AH]}$ .

On utilisera la propriété suivante du logarithme :  $\log(ab) = \log(a) + \log(b)$

2. a) Quelle est l'expression de  $K_a$  lorsque dans la solution  $[AH] = [A^-]$  ?

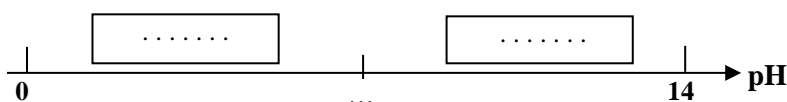
b) Comparer pH et  $pK_a$  si : - AH prédomine, cad si  $[AH] > [A^-]$

-  $A^-$  prédomine, cad si  $[AH] < [A^-]$  (rappel  $\log(x) > 0$  si  $x > 1$ )

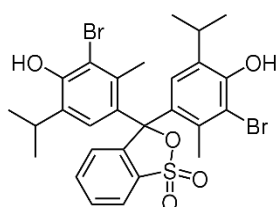
#### 3. Diagramme de prédominance d'un couple $AH/A^-$

On appelle diagramme de prédominance la représentation, sur un axe gradué en pH, de l'espèce prédominante d'un couple donné. Une espèce A est prédominante devant une espèce B si  $[A] > [B]$ .

Compléter le diagramme de prédominance ci-dessous d'un couple  $AH/A^-$  de constante d'acidité  $K_a$ .



### Activité 6 : En savoir plus qu'avec un diagramme de prédominance...



Le bleu de bromothymol (BBT) est un indicateur coloré acide/base. Sa structure est complexe (cf ci-contre sa représentation topologique) et nous choisissons de le noter ici  $HIn/In^-$ . Le BBT désigne le couple et donc aussi bien l'acide que la base.

On cherche ici à estimer la proportion de chacune des deux formes en fonction du pH de la solution. Pour ceci on utilise des mesures d'absorbance.

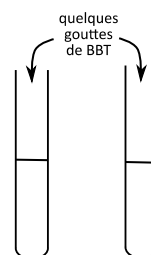
#### 1. Les différentes teintes du bleu de bromothymol

Verser dans un tube à essais environ 2 mL d'une solution de dihydrogénophosphate de sodium ( $Na^+ + H_2PO_4^-$ ) et ajouter quelques gouttes de solution de BBT ; dans un autre tube verser environ 2 mL d'une solution de la solution de soude et quelques gouttes de BBT. Compléter le schéma.

1. Quelle est la couleur de l'acide  $HIn$  ?

2. Quelle est la couleur de la base  $In^-$  ?

3. Représenter sur un axe de pH les deux formes du BBT sachant que sa zone de virage est comprise entre 6,0 et 7,6



## 2. Relations entre les concentrations de HIn et In<sup>-</sup> et l'absorbance

On donne ci-contre les spectres d'absorption des deux formes du BBT en fonction de la longueur d'onde.

Nous disposons de colorimètres qui peuvent faire des mesures aux longueurs d'ondes suivantes :

470 – 525 – 570 – 590 – 605 – 626 – 660 nm

1. Quelles longueurs d'onde peut-on choisir pour que l'absorbance mesurée ne dépende que de la forme bleue du BBT.

2. Comment va s'écrire la loi de Beer-Lambert pour cette longueur d'onde ? C'est la relation ❶.

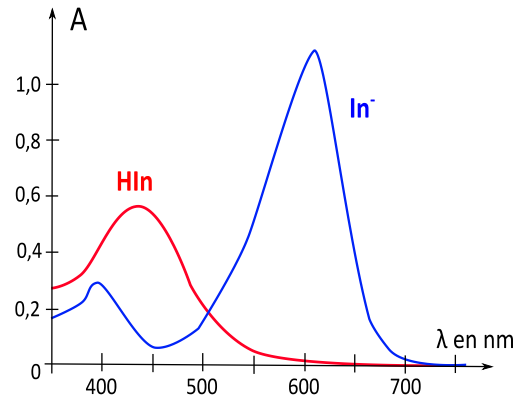
Vous disposez d'une solution de BBT de concentration C.

3. La quantité de matière se conservant, on peut écrire, quel que soit le pH :  $n_{BBT\ ini} = n_{HIn\ f} + n_{In\ -\ f}$

4. Pour un volume V constant, en déduire l'expression de  $[HIn]_f$  en fonction de C et  $[In^-]_f$ . C'est la relation ❷.

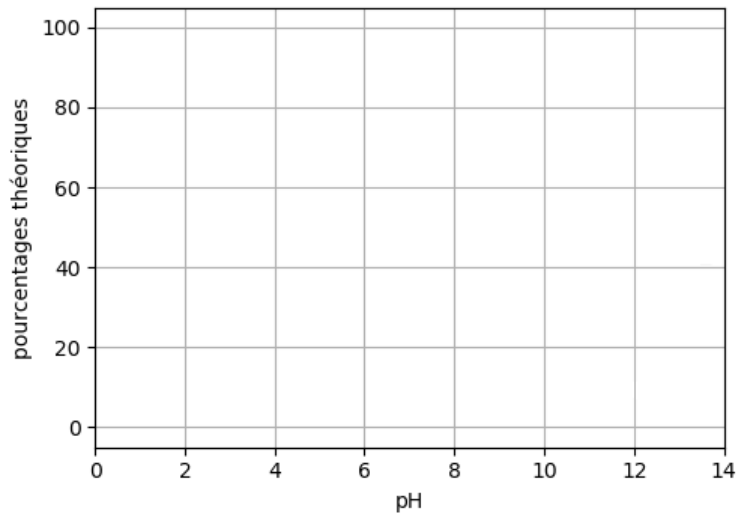
### 3. Tracé du diagramme de distribution du couple HIn/In<sup>-</sup>

Plusieurs solutions  $S_i$ , de pH et donc de couleurs différentes, sont fabriquées par les binômes de la classe. On mesure leur pH et leur absorbance à  $\lambda = 626\text{ nm}$ . On en déduit  $[In^-]$  par la relation ❶, puis  $[HIn]$  par la relation ❷. On tracera finalement le graphe représentant ces deux pourcentages d'acide et de base en fonction du pH : c'est le **diagramme de distribution** du couple HIn/In<sup>-</sup>.



Pour tracer l'évolution des pourcentages de HIn et In<sup>-</sup> en fonction du pH, on utilise un script Python fourni mais à compléter.

- À l'aide de vos connaissances, tracer sur le diagramme ci-contre et avec deux couleurs différentes les limites des deux courbes lorsque le pH est proche de 0 puis lorsqu'il est proche de 14.
- Vers quelles valeurs de pH les deux courbes devraient-elles se croiser ?




### 3.1 Protocole

- A l'aide d'une pipette jaugée, introduire 2,0 mL de solution de BBT de concentration C dans une fiole jaugée de 50,0 mL.
- Ajouter avec une pipette jaugée 10,0 mL d'une solution de dihydrogénophosphate de sodium ( $Na^+ + H_2PO_4^-$ ) de concentration  $C_P = 0,1\text{ mol.L}^{-1}$ .
- Chaque binôme réalise deux solutions différentes en ajoutant deux volumes différents de soude de concentration  $C_S = 0,1\text{ mol.L}^{-1}$ . Chaque binôme se voit donc attribuer une des colonnes ci-dessous.
- Compléter la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et homogénéiser. Verser le contenu de la fiole dans un bécher et noter la valeur de  $V_i$  sur celui-ci.
- Les solutions préparées seront mutualisées avec les autres groupes.
- Procéder à l'étalonnage du pH-mètre et du colorimètre.
- Mesurer l'absorbance A et le pH des différentes solutions et noter vos résultats dans le tableau.

<b>V<sub>i</sub></b>	0	1	2	3	4	5	6	7
<b>pH</b>								
<b>A</b>								
<b>V<sub>i</sub></b>	8	9	10	11	12	13	14	15
<b>pH</b>								
<b>A</b>								

### 3.2. Recopie des valeurs

Ouvrir le script Python puis effectuer le travail n°1.


 **Travail n°1**- Dans le script python, recopier les valeurs de pH et d'absorbance pour les différentes solutions.



### 3.3. Tracé du diagramme de distribution expérimental

La concentration  $C$  en BBT peut être considérée comme la concentration en  $\text{In}^-$  lorsque le pH est très fort. Ainsi  $C = [\text{In}^-]_{\text{max}}$  où  $[\text{In}^-]_{\text{max}} = A_{\text{max}} / k$ .

- En déduire l'expression du pourcentage de la base  $\text{In}^-$ , noté  $p(\text{In}^-)$ , en fonction de  $A$  et  $A_{\text{max}}$ .
- En déduire ensuite l'expression du pourcentage de l'acide  $\text{Hin}$ , noté  $p(\text{Hin})$ , en fonction de  $A$  et  $A_{\text{max}}$ .


 **Travail n°2-** Définir en langage Python la valeur de  $A_{\text{max}}$ , puis les expressions des pourcentages.

Exécuter le programme Python pour observer les points issus des mesures.

Vérifier que vos réponses aux questions 1 et 2 du début de la partie 3 (prévisions sur le graphe) sont approximativement vérifiées.

### 3.4. Tracé du diagramme de distribution théorique et estimation du $pK_a$

À partir de la relation  $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}$  et de la relation  $C = [\text{A}^-] + [\text{AH}]$ , exprimer  $[\text{AH}]$  en fonction de  $C$ ,  $pK_a$  et pH, puis le pourcentage d'acide en fonction de  $pK_a$  et pH.

 **Travail n°3-** Compléter en langage Python les deux expressions théoriques des pourcentages en acide et en base.

Exécuter le programme Python pour comparer le diagramme théorique est les points issus des mesures.

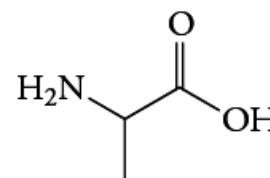
Ajuster la valeur de  $pK_a$  pour que l'accord entre théorie et expérience soit le plus important possible.

## Activité 7 Application : Diagramme de prédominance d'un acide $\alpha$ -aminé

Le pH d'une solution d'alanine de concentration  $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  est 6,1.

Les  $pK_a$  de cet acide  $\alpha$ -aminé sont 2,4 et 9,9.

On donne ci-contre la formule topologique de l'acide  $\alpha$ -aminé.



- Écrire la formule semi développée de l'alanine. Entourer les deux groupes caractéristiques de cette molécule puis nommer les fonctions correspondantes. Préciser le caractère acide ou basique de chacune de ces fonctions.
- Pour chacune de ces fonctions écrire le couple A/B correspondant, on notera R le reste de la molécule.
- En solution aqueuse, un transfert intramoléculaire d'un proton  $\text{H}^+$  peut se produire : il se forme un amphion. Quel groupe peut céder ce proton ? Quel groupe peut capter ce proton ? En déduire la formule semi-développée de l'**amphion** (*espèce électriquement neutre sur laquelle il apparait 2 charges électriques opposées*).
- Expliquer pourquoi l'amphion est un ampholyte. Écrire les deux couples acide/base auxquels il appartient.
- Établir le diagramme de prédominance de l'alanine. Quelle est sa particularité ?
- Justifier à l'aide de ce diagramme, la forme sous laquelle se trouve l'alanine en solution.
- On souhaite que le pH augmente jusqu'à 9,9. Doit-on ajouter un acide fort ou une base forte ? Justifier.
- Quelle est la particularité de la solution obtenue de pH = 9,9 ? Détailler votre réponse.

**Activité 8 : Simulation d'un titrage d'une base par un acide fort.**


On se propose de simuler un titrage à l'aide d'un logiciel de simulation : Dozzaqueux

Vous devez simuler le titrage pH-métrique de 20mL de solution d'ammoniac  $NH_3$  de concentration en soluté apporté  $0,050 \text{ mol.L}^{-1}$  par une solution d'acide chlorhydrique ( $H^+ + Cl^-$ ) de concentration en soluté apporté  $0,080 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**1) Étude préliminaire**

- Écrire l'équation de la réaction support du titrage
- Faire un schéma du montage légendé
- Faire la liste de toutes les espèces susceptibles d'être présentes dans le bécher avant l'équivalence puis après l'équivalence
- Établir la relation entre quantités de matière à l'équivalence
- Prévoir par calcul la valeur du volume versé à l'équivalence  $V_E$ .

2) Au cours de la simulation de titrage, vous devez suivre dans l'ordre les onglets suivants et Valider avant de passer à l'étape suivante :

 Dozzaqueux

Fichier Options Aide

Choix des réactifs: bécher    Choix des réactifs: burette    Espèces présentes    Réactions et constantes    Résultats    Choix des courbes    Tracé des courbes

- Choix des réactifs dans le bécher (espèce, concentration, volume) - *Valider et passer à la burette*
- Choix des réactifs dans la burette (espèces : choisi les deux ions, concentration, volume) - *Valider*
- Espèces présentes : tout décocher puis sélectionner les espèces souhaitées (clic droit)
- Poursuivre jusqu' à la dernière étape du tracé la courbe souhaitée

3) Tester différents indicateurs colorés et choisir le plus adapté en justifiant.

4) Imprimer la courbe en faisant apparaître l'indicateur choisi. Modéliser et déterminer les coordonnées du point d'équivalence par une méthode rigoureuse. Confirmer votre prévision de valeur de  $V_E$  et le choix de l'indicateur.

5) Repérer le volume versé à la demi-équivalence soit  $\frac{V_E}{2}$  puis la valeur du pH en ce point. Montrer que la valeur du pH correspond à une valeur remarquable du couple A/B mis en jeu.