

Rebecca Guelin

Objectifs Représenter le diagramme de prédominance d'un couple acide-base.
Exploiter un diagramme de prédominance ou de distribution.
Citer les propriétés d'une solution tampon.
Justifier le choix d'un indicateur coloré lors d'un titrage.

Terminale spécialité **Constitution et transformation de la matière**
- **Sciences physiques**
et **chimiques**

Thème 1 • Prévoir l'état final d'un système, siège d'une transformation chimique.

Partie B • Comparer la force des acides et des bases.

Notions et contenus Constante d'acidité, produit ionique de l'eau, réaction d'un acide avec l'eau, solutions courantes d'acide et de base, diagrammes de prédominance et de distribution d'un couple acide-base ; espèce prédominante ; cas des indicateurs colorés et des acides alpha-aminés, solution tampon.

Compétences mobilisées S'approprier **APP**
Analyser **ANA**
Réaliser **REA**
Valider **VAL**
Raisonner **RAI**
Communiquer **COM**

IMPACT DU TAUX D'ACIDITÉ SUR L'ENVIRONNEMENT

La couleur des hortensias change avec le taux d'acidité de la terre, le goût acide du citron est plus prononcé que celui de l'avocat, le pH du sang reste proche de 7,4 et l'eau du robinet est plus calcaire dans certaines régions que dans d'autres. Ces phénomènes s'expliquent en étudiant les acides et les bases que l'on côtoie au quotidien. Il est possible d'agir sur notre environnement pour mieux le protéger. On peut, par exemple, réguler le pH de l'eau d'un lac dont le taux d'acidité serait trop élevé afin d'éviter la disparition complète de certains poissons.



Les hortensias bleus © Binette et jardin

POUR BIEN DÉMARRER!

L'eau

L'eau est un ampholyte, une espèce susceptible de jouer le rôle de base ou d'acide selon l'espèce avec laquelle elle est mise en présence.

Son caractère amphotère lui permet de réagir sur elle-même selon la réaction :



appelée autprotolyse de l'eau.

La constante d'équilibre de cette réaction est appelée produit ionique de l'eau et notée K_e :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} \times [\text{OH}^-]_{eq}$$

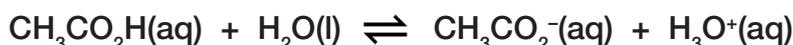


Eau © Public Domain

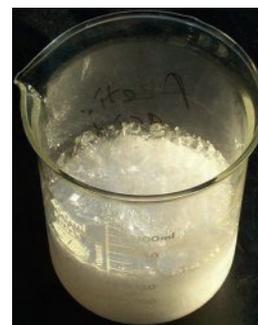
Constante d'acidité K_a d'un couple AH/A^-

Un acide faible AH est un acide dont la réaction avec l'eau n'est pas totale. Sa base conjuguée, A^- est une base faible.

Par exemple, l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau s'écrit :



Le vinaigre contient de l'acide éthanoïque de formule $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$. Une solution de vinaigre contient $1,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide éthanoïque. Son pH est proche de 2,32.

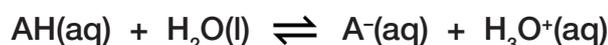


Cristaux d'acide éthanoïque
© D. Gingrich

- ANA/RAI** Vérifier que l'acide éthanoïque est un acide faible. On pourra s'aider d'un tableau d'avancement.
- REA** Calculer le rapport $\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{eq} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{eq}}$
- REA** Calculer ce même rapport dans le cas de la solution de vinaigre diluée
 - au 20^{ème}, son pH est alors proche de 2,97.
 - au 100^{ème}, son pH est alors proche de 3,32.
- VAL** Conclure.

À savoir

La constante d'équilibre de la réaction de la forme acide AH avec l'eau est appelée constante d'acidité du couple AH/A^- et notée K_a .



$$K_a(\text{AH}/\text{A}^-) = \frac{[\text{A}^-]_{eq} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}}$$

on définit aussi : $\text{p}K_a = -\log K_a$, soit $K_a = 10^{-\text{p}K_a}$

Partie A : Force comparée des acides faibles

La force d'un acide est d'autant plus grande que celui-ci réagit avec l'eau pour une concentration initiale donnée. Une échelle de pKa permet de comparer la force relative de deux acides faibles.

Document 1 : L'acidité des fruits

L'acidité des fruits est un important facteur pour la saveur et pour l'aptitude à la gélification des confitures. Les principaux acides rencontrés sont l'acide malique (pomme, coing, prune, cerise, banane, pêche), l'acide tartrique (raisin), l'acide succinique (cerise, groseille), l'acide citrique (agrumes, figue ananas, cassis, framboise, myrtille). Les fruits sont inégalement acides. Les moins acides sont la banane, l'avocat, le kaki ; l'orange amère, le citron sont plus acides. Le tableau suivant indique le pH du jus de quelques fruits, donc mesuré en milieu aqueux. Il est compris entre 2,4 pour le citron, fruit le plus acide, et 4,7 pour la poire très mûre.



Citron	Myrtille	Groseille	Pomme	Raisin	Pêche	Abricot	Poire précoce	Orange douce	Cerise	Fraise	Tomate	Poire mûre
2,4	2,95	3,0	3,3	3,45	3,7	3,55	3,65	3,7	3,7	4,15	4,2	4,7

D'après « Chimie des confitures »

www.mediachimie.org/sites/default/files/sk-fiche7.pdf



Document 2 : Quelques acides comestibles

Acides	pKa de première acidité	Couples acide/base
acide malique (acide dicarboxylique répandu dans le règne végétal qui contribue à la saveur agréable de certains fruits.)	3,5	$C_4H_6O_5 / C_4H_5O_5^-$
acide succinique (acide présent dans tous les organismes vivants, premièrement identifié dans le succin - aussi appelé ambre jaune -, d'où son nom.)	4,2	$C_4H_6O_4 / C_4H_5O_4^-$
acide citrique (acide présent en abondance dans le citron).	3,1	$C_6H_8O_7 / C_6H_7O_7^-$
acide tartrique (produit naturel, présent dans les fruits comme la figue, l'ananas, ou le raisin et confère l'acidité au vin. Il est aussi connu sous le nom de «sel acide de potassium»).	3,0	$C_4H_6O_6 / C_4H_5O_6^-$

- 1 ANA/RAI Montrer que la force de l'acide est d'autant plus grande que le pKa de son couple est faible.

- 2 APP Classer par force croissante les acides contenus dans les fruits cités dans le Document 1.

- 3 APP L'acide citrique est un triacide : il est susceptible de perdre trois protons. Écrire les trois couples acide/base correspondants.

- 4 APP Comparer la force de l'acide de chacun des couples de l'acide citrique dont les pKa sont respectivement 3,1 ; 4,8 et 6,4.

Partie B : Comment relier le pH à la composition du mélange à l'équilibre ?

Un acide faible et sa base conjuguée coexistent dans le mélange réactionnel à l'équilibre. Il est possible de relier la valeur du pH à leurs concentrations.

- 5 REA Montrer que la relation $K_a = \frac{[A^-]_{eq} \times [H_3O^+]_{eq}}{[AH]_{eq}}$ peut s'écrire :

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \quad (\text{relation de Henderson-Hasselbalch})$$

- 6 REA Exprimer la valeur du pH lorsque $[AH]_{eq} = [A^-]_{eq}$

Document 3 : La gravure, une des étapes de la fabrication d'une puce

Sur une puce cohabitent des milliards de transistors. La chimie intervient au cœur de leur fabrication en gravant une couche de SiO₂ de façon sélective.



Vues latérale et de dessus d'un transistor au microscope électronique à balayage (MEB)

Le procédé chimique BOE «*Buffered Oxide Etching*» utilise un mélange d'acide fluorhydrique (HF) et de fluorure d'ammonium (NH₄F). Le BOE peut être élaboré par ajout de NH₃ sur une solution de HF mise en excès, de sorte que l'ensemble de NH₃ est transformé en NH₄F par une réaction quasi-totale de l'acide sur la base, et l'excès de HF judicieusement choisi permet de formuler le mélange final HF/NH₄F.

[HF]	[H ₂ F ₂]	[F ⁻]	[HF ₂ ⁻]	pH
28 %	63 %	2 %	7 %	2,04
26 %	57 %	4 %	13 %	2,34
23 %	45 %	8 %	24 %	2,72
20 %	33 %	14 %	33 %	3,00
17 %	23 %	20 %	40 %	3,24
15 %	18 %	24 %	43 %	3,36
13 %	14 %	29 %	44 %	3,49
12 %	11 %	33 %	44 %	3,62
10 %	8 %	39 %	43 %	3,75
7 %	3 %	51 %	39 %	4,05
4 %	1 %	67 %	28 %	4,40
2 %	0 %	84 %	14 %	4,89
1 %	0 %	92 %	7 %	5,32
0 %	0 %	97 %	3 %	5,79

Le tableau ci-contre représente la composition centésimale des différents composés fluorés du mélange pour un volume croissant d'ammoniaque versé :

$$K_{a1} = 10^{-3,16} = \frac{[F^-][H_3O^+]}{[HF]}$$

$$K_{a2} = 10^{-9,2} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

D'après « La chimie au cœur des (nano) transistors. »

www.mediachimie.org/sites/default/files/techno-inf_p133.pdf



7 APP En vous appuyant sur le Document 3, donner la valeur du pKa du couple (H₂F₂/HF₂⁻).

.....

.....

8 APP/VAL Donner un encadrement de la valeur du pKa du couple (HF/F⁻) et montrer qu'il est compatible avec la valeur de la constante d'acidité K_{a1} donnée dans le Document 3.

.....

.....

9 APP Comparer les forces des acides HF et H₂F₂.

.....

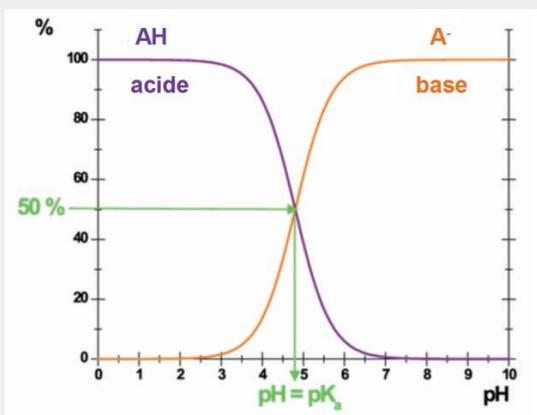
.....

Document 4 : Solution tampon

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par dilution ou par ajout de petites quantités d'un acide ou d'une base. Elle permet au milieu réactionnel de garder un pH relativement stable. Par exemple, une solution tampon maintient le pH sanguin entre 7,35 et 7,45. Les solutions tampon sont utilisées pour étalonner les pH-mètres.

Document 5 : Diagramme de prédominance

La relation de Henderson-Hasselbalch permet d'établir un diagramme de distribution d'un couple acide base indiquant leurs pourcentages respectifs en fonction du pH :



Le diagramme de prédominance représente les domaines de pH où chacune des espèces du couple AH et A⁻ prédomine :



10 APP Tracer le diagramme de prédominance du couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$.

11 APP Citer l'espèce prédominante dans une solution d'ammoniaque dont le pH est 8.

12 VER Vérifier qu'une solution tampon présente un pH proche du pKa du couple acide/base qu'elle contient.

Pour aller plus loin...

1/ Le cas des indicateurs colorés InH / In⁻

Lorsqu'on réalise un titrage par changement de couleur, l'indicateur coloré doit être correctement choisi pour repérer l'équivalence avec précision.

Document 6 : L'indicateur coloré

Un indicateur coloré est un acide ou une base faible organique dont la structure interne change lors de l'échange de proton ce qui entraîne une variation de couleur. Pour un indicateur de type acide appartenant au couple InH/In⁻, l'équilibre mis en jeu est : $InH + H_2O = In^- + H_3O^+$

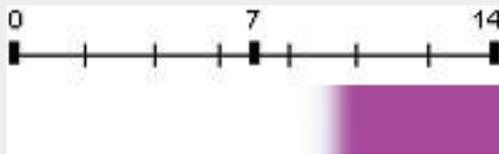


Diagramme de prédominance de la phénolphtaléine

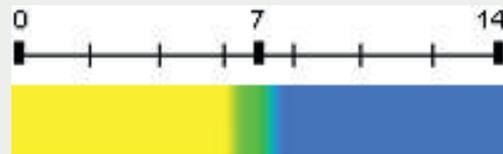
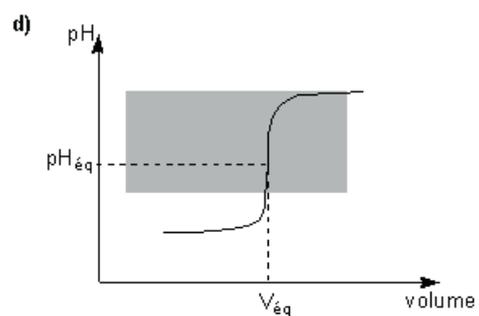
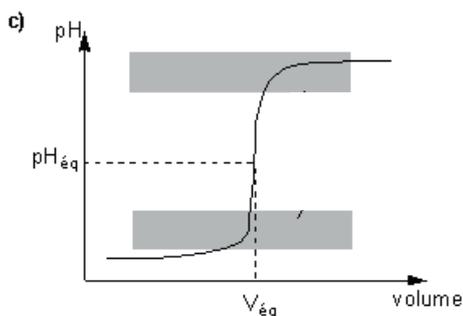
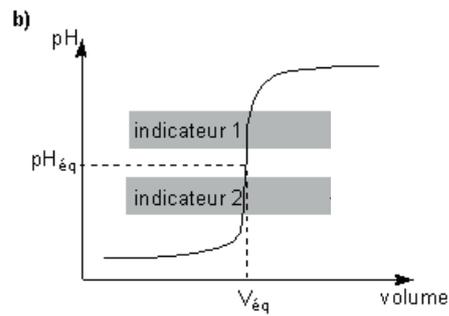
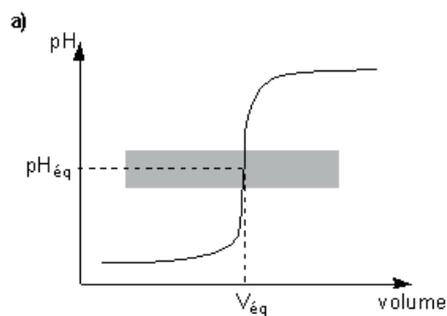


Diagramme de prédominance du bleu de bromothymol

Source : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/les-indicateurs-de-ph-924>

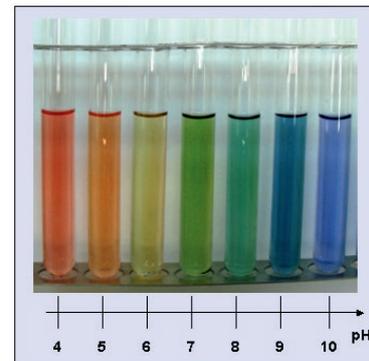
13 APP Évaluer approximativement les valeurs des pKa des couples de la phénolphtaléine et du bleu de bromothymol (BBT).

14 ANA/RAI Choisir parmi les quatre situations proposées ci-dessous celle(s) qui permet(tent) d'optimiser le repérage de l'équivalence. Argumenter.



Source : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/les-indicateurs-de-ph-924>

- 15 **APP/COM** Observer la vidéo sur le lien : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/les-indicateurs-de-ph-924> et énoncer l'intérêt de l'indicateur coloré universel.



Échelle de teinte d'un indicateur coloré universel
© CultureSciences-Chimie. CC BY-SA

.....

.....

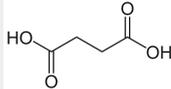
.....

.....

.....

2/ Le cas d'un diacide, l'acide succinique

Document 7 : L'acide succinique

L'acide succinique de formule  est un polyacide susceptible de perdre deux protons.
Les pKa des deux couples de l'acide succinique sont respectivement 4,2 et 5,6.

- 16 **APP** Écrire les formules topologiques des couples acide/base correspondants.

- 17 **ANA/RAI** Tracer le diagramme de prédominance sur lequel figurent ces deux couples.

- 18 **APP** Indiquer sous quelle forme se trouve l'acide succinique contenu dans la cerise (voir Document 1).

.....

.....

.....

.....

.....

.....



Des cerises © La Dépêche

3/ Le cas des acides α -aminés

Les protéines sont constituées d'acides α -aminés, de molécules amphotères comprenant un groupe carboxyle et d'un groupe amine sur le même carbone :

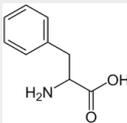


En solution aqueuse, la molécule $\text{H}_2\text{N} - \text{CHR} - \text{CO}_2\text{H}$ se trouve principalement sous la forme d'un amphion (ou zwitterion) : $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CHR} - \text{CO}_2^-$.

Document 9 : La phénylalanine

La phénylalanine est présente dans la dopamine, un des neurotransmetteurs que notre cerveau synthétise, notamment sous l'effet de la lumière bleue du matin. Nos humeurs, notre équilibre affectif, notre appétit, nos motivations durant la journée dépendent fortement de ces neurotransmetteurs. Leur biosynthèse a lieu dans l'organisme à partir des acides aminés dits essentiels c'est-à-dire apportés par la nourriture. Les protéines contenant le plus ces acides aminés sont celles issues du soja, des haricots secs, des lentilles, des graines de noix, des œufs, des légumes, des fruits, des poissons et des viandes. Dans l'ensemble, il faut privilégier plutôt les légumes secs, les lentilles, les noix et non une alimentation hyper-protéinée.



La phénylalanine de formule  présente deux pKa :

1,83 (fonction acide) et 9,13 (fonction amine)

D'après « Comment draguer Morphée et le quitter ? »

www.mediachimie.org/actualite/comment-draguer-morphée-et-le-quitter



19 APP Expliquer pourquoi la phénylalanine est un acide α -aminé.

.....

.....

20 APP Écrire les deux couples de la phénylalanine (formule topologique).

21 ANA/RAI Tracer le diagramme de prédominance des couples de la phénylalanine.

Partie C - Activité expérimentale : Dosage des espèces carbonatées de l'eau du robinet

Document 10 : Titre alcalimétrique T.A et Titre alcalimétrique complet T.A.C.

Le **titre alcalimétrique** (T.A.) d'une solution correspond au volume exprimé en mL d'acide chlorhydrique à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nécessaire pour doser 100,0 mL de solution en présence de phénolphthaléine (virage du rose-violet à l'incolore).

Le T.A. correspond au dosage des ions HO^- et CO_3^{2-} présents dans l'eau, c'est-à-dire les espèces les plus basiques.

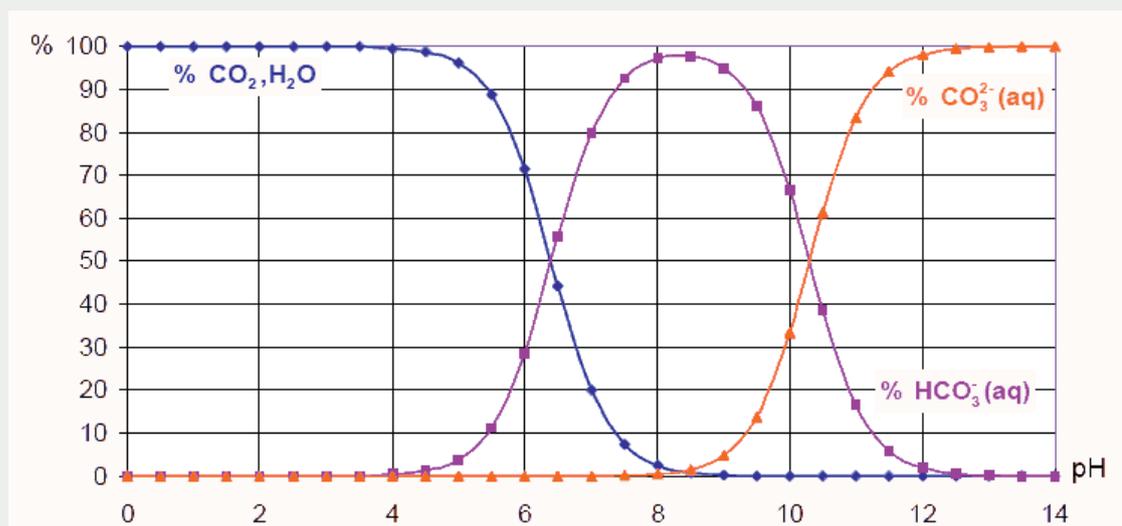
Le **titre alcalimétrique complet** (T.A.C.) d'une solution correspond au volume exprimé en mL d'acide chlorhydrique à $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nécessaire pour doser 100,0 mL de solution en présence de vert de bromocrésol comme indicateur de fin de réaction (virage du bleu au vert pâle puis au jaune). Le T.A.C. correspond au dosage des ions HO^- , HCO_3^- et CO_3^{2-} présents dans l'eau, c'est-à-dire de toutes les espèces basiques. Le T.A.C. permet de mieux appréhender la capacité d'entartrage de l'eau et le traitement des eaux de chaudières vapeur.

Le T.A. et le T.A.C. s'expriment en (°f).



Eau du robinet
© Democratik Design

Document 11 : Diagramme de distribution des couples de l'hydrogencarbonate



<http://groupes-premier-degre-36.tice.ac-orleans-tours.fr/eva/sites/lyc-moulin-st-amand/IMG/file/pdf-phy/tpHCO3.pdf>



22 REA Mesurer approximativement le pH de l'eau du robinet et repérer les ions prédominants parmi ceux qui interviennent dans la mesure du T.A. et du T.A.C.

.....

.....

.....

23 ANA/RAI Proposer un protocole expérimental pour déterminer le T.A. et le T.A.C. d'un échantillon de 50,0 mL d'eau.

24 REA Réaliser la(les) manipulation(s) nécessaire(s) pour déterminer le T.A. et le T.A.C. de l'eau du robinet.

25 REA Déterminer le T.A. et le T.A.C. de l'eau du robinet.

26 VAL Expliquer pourquoi la valeur du T.A. était prévisible.

Pour bien démarrer!

1. D'après la réaction, à l'équilibre,

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2,32} = 4,79 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

donc $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} < [\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}$: la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau n'est pas totale, il s'agit donc d'un acide faible.

$$2. \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

3. Si $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{i}} = 1,3/20$, alors

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Si $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{i}} = 1,3/100$, alors

$$\frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$4. \text{ Le rapport } \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}}$$

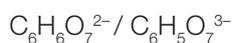
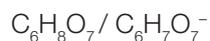
reste constant quelle que soit la concentration initiale de l'acide éthanoïque.

Partie A : Force comparée des acides faibles

1. Plus l'acide est dissocié dans l'eau, plus $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_{\text{eq}}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ sont grandes et plus $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_{\text{eq}}$ est faible, plus Ka est grand, plus pKa est petit.

2. D'après les pKa, force croissante des acides : (1) acide succinique; (2) acide malique; (3) acide citrique; (4) acide tartrique

3. Couples de l'acide citrique :



4. Force croissante des acides : (1) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$; (2) $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$; (3) $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$

Partie B : Comment relier le pH à la composition du mélange à l'équilibre?

$$5. K_a = \frac{[A^-]_{\text{eq}} \times [H_3O^+]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}} \text{ soit}$$

$$K_a \times [AH]_{\text{eq}} = [A^-]_{\text{eq}} \times [H_3O^+]_{\text{eq}}$$

$$\text{d'où } \log K_a + \log [AH]_{\text{eq}} = \log [A^-]_{\text{eq}} + \log [H_3O^+]_{\text{eq}}$$

$$\text{et } \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}$$

6. Si $[AH]_{\text{eq}} = [A^-]_{\text{eq}}$, alors $\text{pH} = \text{pKa}$

7. D'après le document, $\text{pKa}(\text{H}_2\text{F}_2/\text{HF}_2^-) = 3,00$.

8. D'après le tableau, $3,00 < \text{pKa}(\text{HF}/\text{F}^-) < 3,24$, ce qui est compatible avec la valeur $\text{pKa}_1 = 3,16$ indiquée dans le document.

9. $\text{pKa}(\text{H}_2\text{F}_2/\text{HF}_2^-) \approx \text{pKa}(\text{HF}/\text{F}^-)$, les forces des deux acides sont très proches.

10.



11. L'espèce prédominante à $\text{pH} = 8$ est l'ion ammonium NH_4^+

12. On remarque qu'une solution dont les concentrations A^- et AH sont proches présente une faible variation de pH (celui-ci reste proche du pKa) si celles-ci varient légèrement.

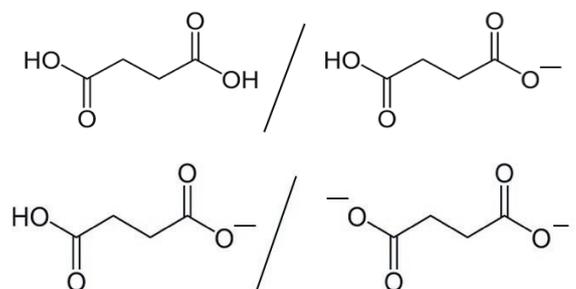
13. Phénolphthaléine : $\text{pKa} \approx 9$ et BBT : $\text{pKa} \approx 7$

14. La zone de virage de l'indicateur coloré doit être la plus étroite possible et centrée dans la zone où la variation de pH est la plus importante, idéalement de $\text{pKa}(\text{InH}/\text{In}^-) = \text{pH}_E$ (figure a.).

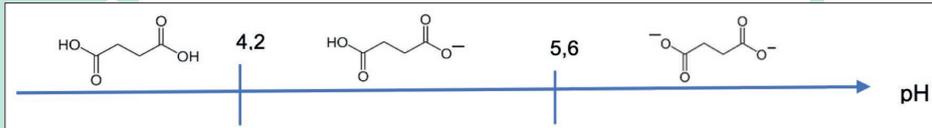
Si le saut de pH est important, un indicateur dont le pKa est éloigné de pH_E peut également convenir (figure b.). Mais si l'écart entre son pKa et pH_E est trop important (figure c), ou si sa zone de virage est trop large (figure d), alors l'indicateur coloré est inapproprié.

15. L'indicateur universel permet d'évaluer à l'unité près la valeur du pH (cf papier pH sur lequel est absorbé un indicateur universel).

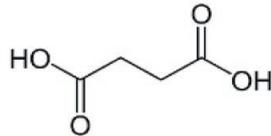
16.



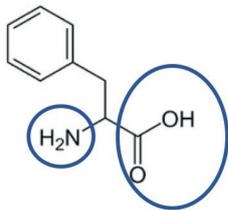
17.



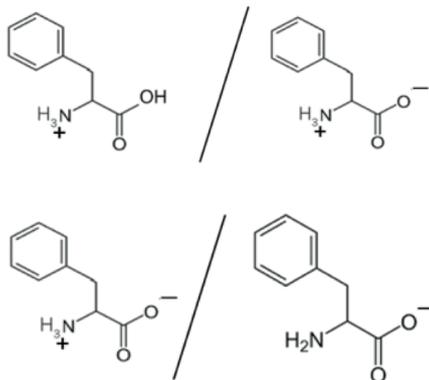
18. À pH = 3,7, l'acide succinique est sous la forme la plus acide :



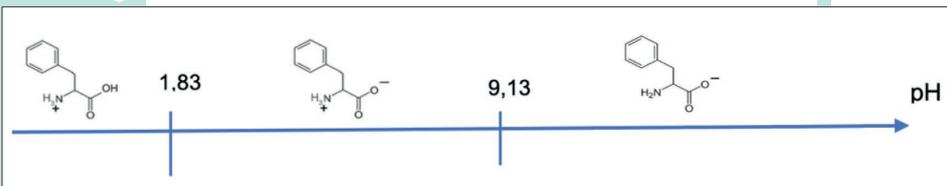
19. La phénylalanine contient une fonction acide carboxylique et une fonction amine sur le même carbone, c'est un acide α -aminé :



20.



21.



Partie C - Activité expérimentale : Dosage des espèces carbonatées de l'eau du robinet

22. Selon les régions, le pH de l'eau du robinet est compris entre 6,5 et 8,5 : les ions HCO₃⁻ sont prédominants, les ions HO⁻ et CO₃²⁻ sont en quantités négligeables devant HCO₃⁻.

23. Si l'on dose 50,0 mL d'eau (prélevés avec une pipette jaugée de 50 mL) par une solution d'acide chlorhydrique à 2,0.10⁻² mol·L⁻¹ (à l'aide d'une burette), le T.A. ou le T.A.C. correspondra à la valeur de 2xV_E, V_E étant le volume repéré avec l'indicateur coloré adéquat.

24. Manipulation.

Remarque : seul le titrage pour déterminer le T.A.C. avec le vert de bromocrésol peut être réalisé. En effet, d'après la réponse à la question 1., T.A. = 0°f.

25. Valeurs expérimentales.

26. pH (eau robinet) entre 6,5 et 8,5, donc [CO₃²⁻] et [HO⁻] sont négligeables devant [HCO₃⁻] : T.A.(eau du robinet) = 0°f