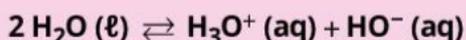


## 1 Réaction avec l'eau

### Équation de l'autoprotolyse de l'eau :



### Produit ionique de l'eau $K_e$ :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]_f \cdot [\text{HO}^- (\text{aq})]_f$$

### Constante d'acidité $K_A$ :

Soit l'équation  $\text{AH} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\ell) \rightleftharpoons \text{A}^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})$

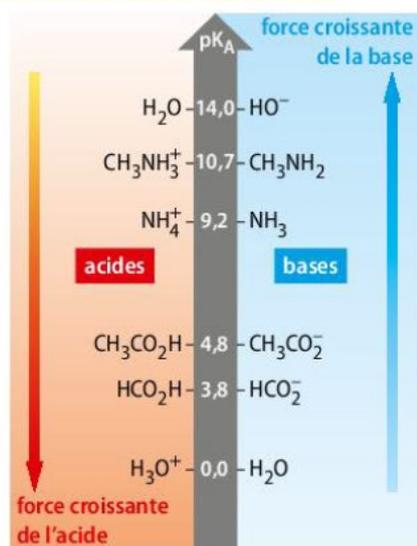
alors :

$$K_A = \frac{[\text{A}^- (\text{aq})]_f \cdot [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]_f}{[\text{AH} (\text{aq})]_f}$$

### Réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau :

- si équilibre chimique → acide faible ou base faible
- si la réaction est totale → acide fort ou base forte

### Force des acides et des bases :



## 2 Solutions d'acide ou de base

### Solution d'acide

forte

si  $\text{pH} = -\log c$

$$[\text{AH} (\text{aq})]_f = 0$$

$$[\text{A}^- (\text{aq})]_f = [\text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq})]_f = c$$

$c$  est la concentration en quantité de matière d'acide apporté

faible

si  $\text{pH} \neq -\log c$   
composition donnée  
par la résolution de l'équation  
 $c \cdot \tau^2 + K_A \cdot \tau - K_A = 0$

### Solution de base

forte

si  $\text{pH} = \text{p}K_e + \log c$

faible

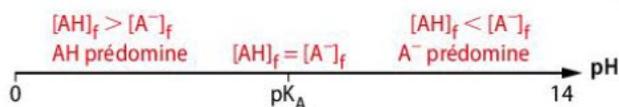
si  $\text{pH} \neq \text{p}K_e + \log c$

### Solution tampon

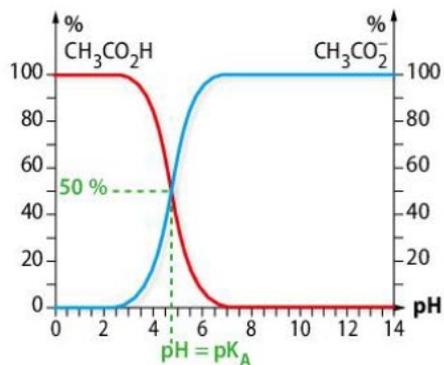
Son pH varie peu par addition d'une petite quantité d'acide ou de base, et par dilution modérée.

## 3 Diagrammes d'un couple

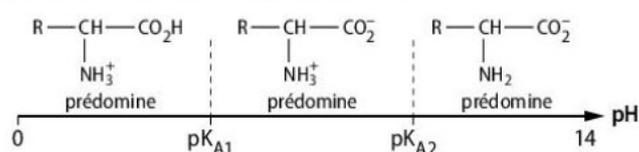
### Diagramme de prédominance



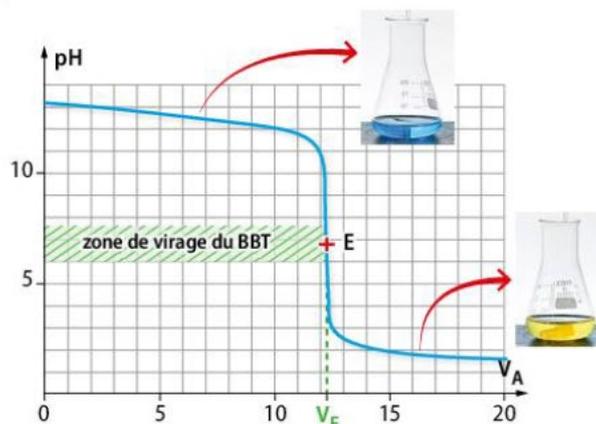
### Diagramme de distribution

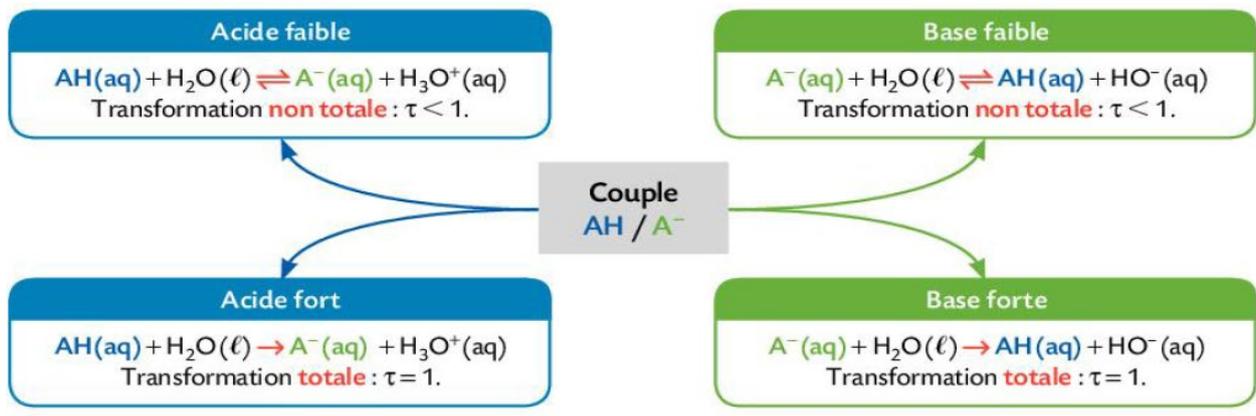


Application aux acides alpha-aminés



Application aux indicateurs colorés





## QCM

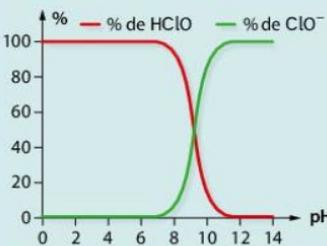
### 1 Réaction avec l'eau

	A	B	C
<b>1</b> Le produit ionique de l'eau $K_e$ :	correspond à la constante de l'équilibre : $H_3O^+(aq) + HO^-(aq) \rightleftharpoons 2 H_2O(\ell)$	a pour expression : $K_e = [H_3O^+(aq)]_f \cdot [HO^-(aq)]_f$	a pour valeur $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ si $pK_e = 14$ à 25 °C.
<b>2</b> La constante d'acidité d'un couple AH (aq) / A <sup>-</sup> (aq) :	correspond à la réaction de l'acide AH avec sa base conjuguée A <sup>-</sup> .	correspond à la constante de l'équilibre : $AH(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$	a pour expression : $K_A = \frac{[A^-(aq)]_f \cdot [H_3O^+(aq)]_f}{[AH(aq)]_f}$
<b>3</b> Une espèce chimique :	acide ou base est forte si sa transformation avec l'eau est totale.	A <sup>-</sup> (aq) est une base faible si : $A^-(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons AH(aq) + HO^-(aq)$	AH (aq) est un acide fort si : $AH(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$

### 2 Solution d'acide ou de base

	A	B	C
<b>4</b> Dans une solution d'acide nitrique de concentration $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ :	$[HNO_3(\ell)]_f = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[NO_3^-(aq)]_f = [H_3O^+(aq)]_f = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	pH = 3,0
<b>5</b> Pour une solution d'acide éthanóïque de concentration $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ :	$[CH_3CO_2H(aq)]_f = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	pH = 2,0	on peut prévoir sa composition en résolvant une équation du 2 <sup>nd</sup> degré
<b>6</b> Le pH d'une solution tampon varie peu par :	addition d'une petite quantité d'acide.	addition d'une petite quantité de base.	dilution modérée.

### 3 Diagramme d'un couple

	A	B	C
<b>7</b> Ce graphique : 	est un diagramme de prédominance.	est un diagramme de distribution.	permet d'estimer la composition en acide et base conjuguée d'une solution selon le pH.
<b>8</b> Un indicateur coloré :	possède deux teintes différentes selon le pH.	a ce type de diagramme de prédominance : 	convient à un titrage acide-base si le pH à l'équivalence est compris dans sa zone de virage.

**DONNÉE**

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

**11 Quelques boissons**

Recopier et compléter le tableau suivant en calculant les valeurs manquantes. Les valeurs sont données à la température de 25 °C, les concentrations en quantité de matière sont exprimées en mol · L<sup>-1</sup>.

Boisson	Jus de pomme	Lait	Eau minérale	Soda au cola
pH	3,2			2,5
[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)] <sub>f</sub>		2,0 × 10 <sup>-7</sup>		
[HO <sup>-</sup> (aq)] <sub>f</sub>			3,1 × 10 <sup>-7</sup>	

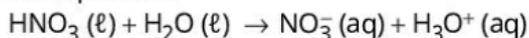
**10 Constante d'acidité d'un couple acide-base**

L'ammoniac NH<sub>3</sub>(aq) est une base faible utilisée dans la composition des engrais.

1. Écrire l'équation chimique de l'équilibre dont K<sub>A</sub> est la constante.
2. Donner l'expression de la constante d'acidité K<sub>A</sub> du couple NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(aq) / NH<sub>3</sub>(aq).
3. Calculer la valeur de cette constante K<sub>A</sub> à 25 °C sachant que pK<sub>A</sub> = 9,2 à cette température.

**15 Solution d'acide nitrique**

L'acide nitrique HNO<sub>3</sub>(ℓ) est un acide fort qui réagit avec l'eau selon l'équation :



On considère une solution aqueuse d'acide nitrique de concentration en quantité de matière apportée :  $c = 5,0 \times 10^{-3}$  mol · L<sup>-1</sup>.

1. Une solution aqueuse d'acide nitrique contient-elle des molécules d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> ? Justifier la réponse.
2. Quelle est la valeur des concentrations effectives [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq)]<sub>f</sub> et [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(aq)]<sub>f</sub> ?
3. Quel est la valeur du pH de cette solution ?

**16 Un acide fort courant**

On dissout  $8,3 \times 10^{-2}$  mol de chlorure d'hydrogène HCl gazeux dans de l'eau afin d'obtenir un volume V = 5,0 l de solution d'acide fort de concentration c.

1. Écrire l'équation de la réaction qui modélise la transformation du chlorure d'hydrogène avec l'eau.
2. Comment appelle-t-on la solution obtenue ?
3. Calculer la concentration c.
4. Calculer les concentrations effectives [HCl(g)]<sub>f</sub>, [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(aq)]<sub>f</sub> et [Cl<sup>-</sup>(aq)]<sub>f</sub>.
5. Quelle est la valeur du pH de la solution obtenue ?

**17 De la soude pour déboucher une canalisation**

L'hydroxyde de sodium ou soude est une base forte.

Pour déboucher une canalisation, on utilise de la soude (Na<sup>+</sup>(aq), HO<sup>-</sup>(aq)) à la concentration en quantité de matière  $c = 3,0 \times 10^{-2}$  mol · L<sup>-1</sup>.

1. Justifier que cette solution soit notée (Na<sup>+</sup>(aq), HO<sup>-</sup>(aq)).
2. Calculer les concentrations en quantité de matière effectives [HO<sup>-</sup>(aq)]<sub>f</sub> et [Na<sup>+</sup>(aq)]<sub>f</sub>.

**18 Comparer la force des acides**

On mesure le pH de quatre solutions d'acides différents mais de même concentration en quantité de matière  $c = 1,0 \times 10^{-2}$  mol · L<sup>-1</sup>.

Acide fluorhydrique HF	pH = 2,7
Acide hypochloreux HClO	pH = 5,0
Acide sulfamique H <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> H	pH = 2,0
Acide chloreux HClO <sub>2</sub>	pH = 2,2

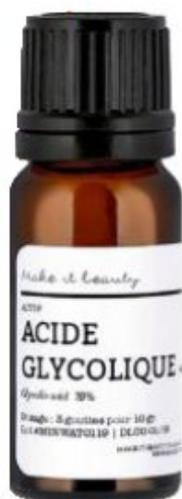
1. Un acide fort se trouve-il parmi ces quatre espèces chimiques ? Si oui, lequel ? Justifier la réponse.
2. Classer ces acides selon l'ordre croissant de leur force. Justifier ce classement.
3. Les valeurs des pK<sub>A</sub> des couples auxquels appartiennent l'acide fluorhydrique, l'acide hypochloreux et l'acide chloreux sont respectivement 3,2 ; 7,5 et 1,9. Comment varie la force d'un acide en fonction du pK<sub>A</sub> du couple auquel il appartient ?

**19 L'ammoniac**

Pour obtenir une solution d'ammoniac utilisée comme produit nettoyant et détachant, on dissout dans un volume V = 250 mL d'eau une quantité de matière d'ammoniac  $n = 2,5 \times 10^{-3}$  mol. Le pH de la solution obtenue vaut 10,6.

1. Calculer la concentration c en ammoniac apporté.
2. Calculer la concentration en quantité de matière d'ions hydroxyde [HO<sup>-</sup>(aq)]<sub>f</sub> dans la solution.
3. Montrer que le taux d'avancement final τ peut s'écrire  $\tau = \frac{[\text{HO}^-]_f}{c}$ , puis calculer sa valeur.
4. En déduire si l'ammoniac est une base forte ou faible.

## 25 Composition d'une solution d'acide glycolique



L'acide glycolique est un acide faible de formule brute  $C_2H_4O_3$ . Il est très présent dans les produits cosmétiques car il améliore la texture et l'apparence de la peau.

On considère un volume  $V$  d'une solution d'acide glycolique de concentration en quantité de matière  $c = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à la température de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Données :**  $C_2H_4O_3(aq) / C_2H_3O_3^-(aq)$  ;  $pK_A = 3,8$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

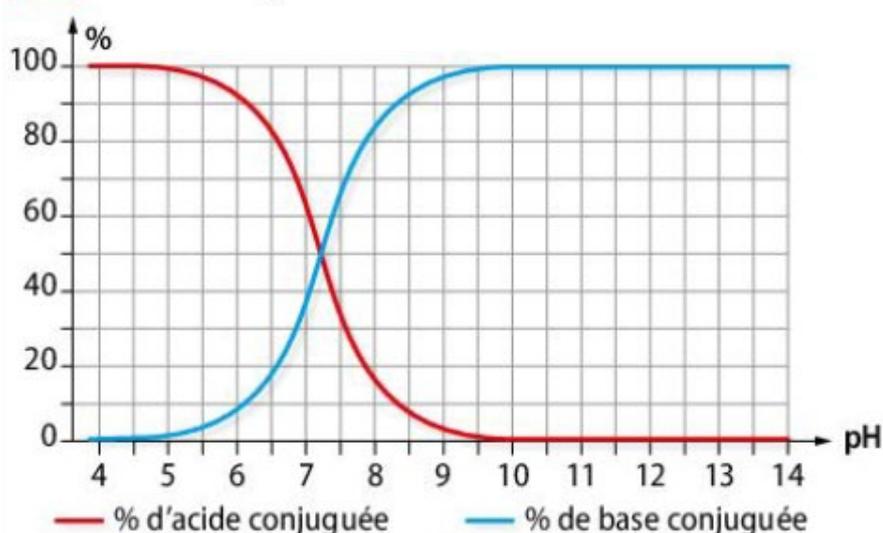
1. **Exprimer** les concentrations effectives d'acide glycolique  $[C_2H_4O_3(aq)]$  et de sa base conjuguée  $[C_2H_3O_3^-(aq)]$  en fonction du taux d'avancement final  $\tau$  de la transformation entre l'acide glycolique et l'eau.

2. **Établir** l'équation à laquelle obéit le taux d'avancement final  $\tau$  de la transformation.

3. **Résoudre cette équation** pour déterminer le taux d'avancement final  $\tau$ .

4. **Calculer** les concentrations effectives d'acide glycolique  $[C_2H_4O_3(aq)]$  et de sa base conjuguée  $[C_2H_3O_3^-(aq)]$ .

## 27 L'eau de Javel



L'eau de Javel est une solution aqueuse fréquemment utilisée comme désinfectant ou comme décolorant. L'espèce active contenue dans l'eau de Javel est l'ion hypochlorite  $ClO^-(aq)$ , c'est une base faible. Le diagramme de distribution du couple  $HClO(aq) / ClO^-(aq)$  est donné ci-contre.

1. **Déterminer** la valeur du  $pK_A$  du couple  $HClO(aq) / ClO^-(aq)$ .

2. a. **Déterminer** le pourcentage de chaque espèce conjuguée dans une solution d'eau de Javel de  $pH = 8,5$  et de concentration en quantité de matière  $c = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

b. **En déduire** la concentration en quantité de matière de chaque espèce conjuguée dans cette solution.

### 33 La composition d'un détartrant

Un détartrant est une solution d'acide éthanóïque de concentration en quantité de matière  $c = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**Données :**  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq})$ ;  $pK_A = 4,8$ .

#### DÉMARCHE EXPERTE

Déterminer les concentrations en quantité de matière effectives de l'acide éthanóïque et de sa base conjuguée et la valeur de son pH.

#### DÉMARCHE AVANCÉE

1. a. Exprimer les concentrations effectives de l'acide éthanóïque, de sa base conjuguée et des ions oxoniums en fonction de la concentration en quantité de matière  $c$  et du taux d'avancement final  $\tau$  de la transformation entre l'acide et l'eau.

b. Montrer que le taux d'avancement final  $\tau$  obéit à l'équation suivante :

$$c \cdot \tau^2 + K_A \cdot \tau - K_A = 0$$

2. a. Calculer les concentrations en quantité de matière effectives de l'acide éthanóïque, de sa base conjuguée et des ions oxoniums.

b. Calculer la valeur du pH de cette solution et la comparer à la valeur mesurée  $\text{pH} = 3,0$ .

### 34 Acide et base conjuguée

Un litre de solution aqueuse contient 0,20 mol d'acide éthanóïque et 0,20 mol d'éthanoate de sodium. Le pH de cette solution est égal à 4,8.

**Données :**

• Masses molaires atomiques :  $M_{\text{Na}} = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  
 $M_{\text{O}} = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $M_{\text{H}} = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Déterminer la valeur du  $pK_A$  du couple  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{CO}_2^- (\text{aq})$ .

2. Cette solution constitue une solution tampon. Citer ses propriétés.

3. Pour illustrer l'une de ces propriétés, on dissout dans cette solution 0,40 g de soude. Son pH prend alors la valeur 4,9. Que vaudrait le pH si l'on dissolvait la même masse de soude dans un litre d'eau pure de  $\text{pH} = 7,0$  ? Commenter.

### 35 Le vert de bromocrésol

Le vert de bromocrésol est un indicateur coloré. C'est un couple acide-base de  $pK_A = 4,9$  dont la forme acide notée HInd est jaune tandis que la forme basique notée Ind<sup>-</sup> est bleue.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'espèce HInd (aq) et l'eau et exprimer la constante d'acidité du couple HInd (aq) / Ind<sup>-</sup> (aq).

2. Établir la relation entre le pH et le  $pK_A$ .

3. On considère que le vert de bromocrésol prend sa teinte

acide lorsque  $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} < 0,1$  et qu'il prend sa teinte basique

lorsque  $\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} > 10$ . Déterminer sa zone de virage.

4. Tracer le diagramme de prédominance du vert de bromocrésol.

5. Peut-il être utilisé pour repérer l'équivalence d'un titrage acide-base dont le pH à l'équivalence est égal à 6,3 ? Justifier la réponse.



### 36 Diagramme de distribution

Le programme en langage Python suivant permet de tracer le diagramme de distribution d'un couple acide-base de  $pK_A$  donné.

```
1. import matplotlib.pyplot as plt
2. import scipy.optimize as spo
3. import numpy as np
4. pKA = float(input("pKA = "))
5. def alpha(pH):
6.     return 100*(10**(-pH))/((10**(-pH))+10**(-pKA))
7. def beta(pH):
8.     return 100*(10**(-pKA))/((10**(-pH))+10**(-pKA))
9. pH=np.linspace(0,14,100)
10. plt.plot(pH,alpha(pH),"r",label="%" de AH)
11. plt.plot(pH,beta(pH),"g",label="%" de A-)
12. plt.xlabel("pH")
13. plt.ylabel("%")
14. plt.show()
```

1. Quel est l'objectif de la ligne 4 ?

2. Quelle est la grandeur tracée en abscisse ? Justifier la réponse.

3. a. À quelle grandeur chimique correspond  $\alpha(\text{pH})$  ? Justifier la réponse.

b. Préciser la couleur de la courbe correspondante. Justifier la réponse.

c. Démontrer que l'expression de cette grandeur est bien donnée par la relation de la ligne 6.

### 37 Un traitement à base d'acide fumarique

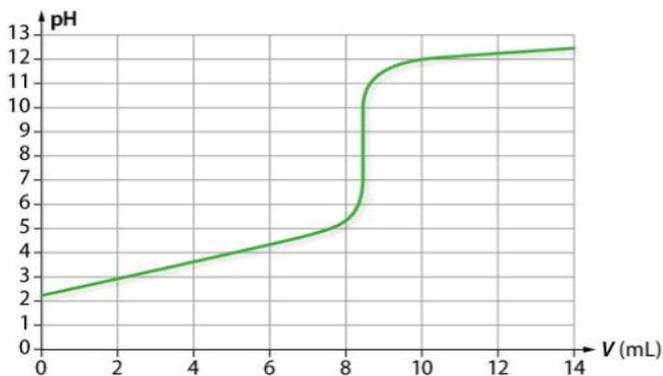
L'acide fumarique est un composé synthétisé normalement par la peau lorsque celle-ci est exposée au Soleil. Lorsque ce processus est déficient, l'être humain développe une maladie de la peau : le psoriasis.

On souhaite vérifier l'indication portée sur l'étiquette d'un traitement du psoriasis sous forme de gélules, à l'aide d'un titrage acide-base.

On prépare une solution de volume  $V = 100,0$  mL contenant une gélule dissoute.

On dose un volume  $V_A = 10,0$  mL de cette solution par de la soude de concentration en quantité de matière :  $c_B = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

La courbe d'évolution du pH en fonction du volume de soude versé est donnée ci-dessous.



L'équation de la réaction, support du titrage, est :  $\text{AH}_2(\text{aq}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{A}^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

1. Parmi les trois indicateurs colorés suivants, lequel est le plus approprié pour effectuer le titrage de l'acide fumarique ? Justifier la réponse.

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage	Teinte basique
Hélianthine	Rouge	3,1 - 4,4	Jaune
Rouge de crésol	Jaune	7,2 - 8,8	Rouge
Jaune d'alizarine R	Jaune	10,1 - 12,1	Violet

2. a. Déterminer, en explicitant la démarche adoptée, la valeur expérimentale  $m_{\text{exp}}$  de la masse d'acide fumarique contenu dans une gélule ainsi que son incertitude-type

$u_{m_{\text{exp}}}$ .  
L'incertitude-type relative  $\frac{u_{m_{\text{exp}}}}{m_{\text{exp}}}$  dans les conditions de l'expérience, est donnée par la relation :

$$\frac{u_{m_{\text{exp}}}}{m_{\text{exp}}} = \sqrt{\left(\frac{u_{V_E}}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_A}}{V_A}\right)^2 + \left(\frac{u_{c_B}}{c_B}\right)^2}$$

On donne les incertitudes-type suivantes :

$u_{V_A} = 0,1$  mL ;  $u_{V_E} = 0,1$  mL ;  $u_{c_B} = 0,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

b. Comparer la valeur déterminée expérimentalement à la valeur donnée par le fabricant  $m_{\text{fab}} = 500$  mg en calculant le

quotient  $\frac{|m_{\text{exp}} - m_{\text{fab}}|}{u_{m_{\text{exp}}}}$ . Conclure.

### 20 Les couleurs des hortensias

Construire un diagramme ; rédiger une explication.

D'après Baccaauréat

Les couleurs rouge, mauve, violette et bleue des hortensias sont dues à la présence d'anthocyanes dans les pétales. La couleur violette est due à une molécule que l'on notera AH dans la suite.



La molécule AH appartient à deux couples acide-base :  $\text{AH}_2^+ / \text{AH}$  de  $\text{p}K_{A1} = 4,3$  et  $\text{AH} / \text{A}^-$  de  $\text{p}K_{A2} = 7,0$ .

La présence des espèces  $\text{AH}_2^+$ , AH et  $\text{A}^-$  en solution donne, respectivement, une coloration rouge, violette et bleue aux pétales.

1. Écrire les équations des réactions des acides  $\text{AH}_2^+(\text{aq})$  et AH (aq) avec l'eau.

2. Construire le diagramme de prédominance des espèces  $\text{AH}_2^+(\text{aq})$ , AH(aq) et  $\text{A}^-(\text{aq})$ .

3. Associer les constantes d'acidité ci-dessous aux équations de la question 1 :

$$\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} \quad \text{et} \quad \frac{[\text{AH}]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}_2^+]_{\text{éq}}}$$

4. Identifier l'acide le plus fort dans l'eau.

5. Calculer la constante d'acidité  $K_{A2}$  du couple AH /  $\text{A}^-$ .

6. Une solution S contenant l'espèce AH a un pH égal à 10,0.

a. Exprimer puis calculer la valeur du rapport  $\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$ .

b. En déduire la couleur de la solution S.

7. Le pH dans les cellules des pétales varie en sens inverse du pH du sol. Expliquer pourquoi et comment il est possible de faire passer de rose à bleu les fleurs d'un hortensia.