



COURS PI

☆ *L'école sur-mesure* ☆

de la Maternelle au Bac, Établissement d'enseignement
privé à distance, déclaré auprès du Rectorat de Paris

Terminale - Module 1 - Analyse d'un système chimique

Physique-Chimie

v.5.1



- ✓ **Guide de méthodologie**
pour appréhender notre pédagogie
- ✓ **Leçons détaillées**
pour apprendre les notions en jeu
- ✓ **Exemples et illustrations**
pour comprendre par soi-même
- ✓ **Prolongement numérique**
pour être acteur et aller + loin
- ✓ **Exercices d'application**
pour s'entraîner encore et encore
- ✓ **Corrigés des exercices**
pour vérifier ses acquis

www.cours-pi.com

Paris & Montpellier



EN ROUTE VERS LE BACCALAURÉAT

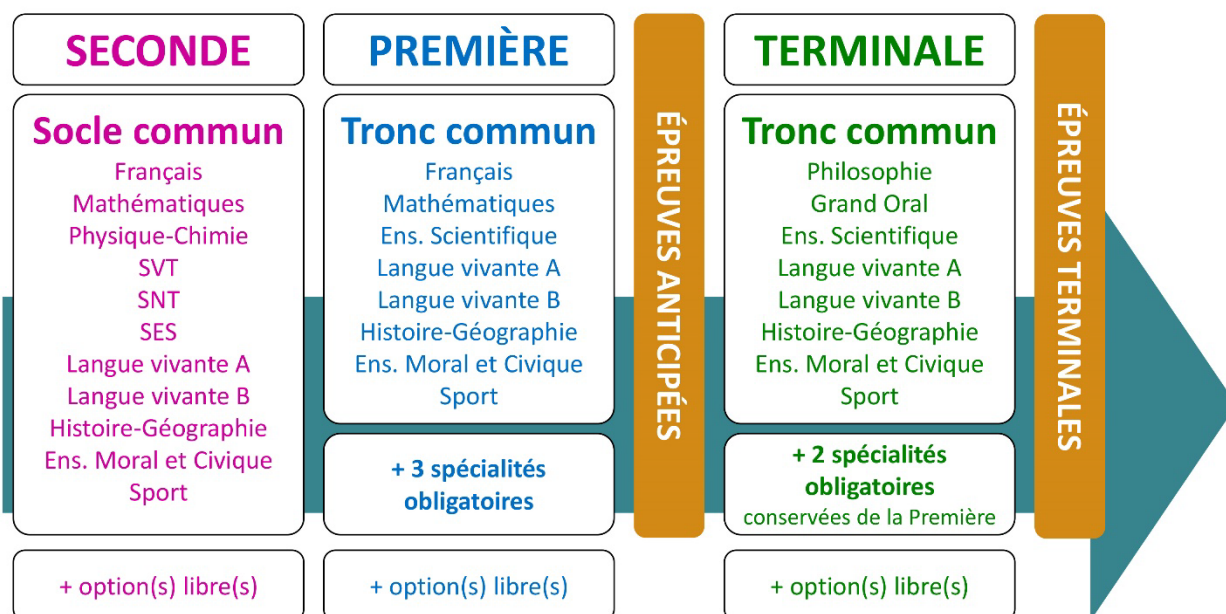
Comme vous le savez, la **réforme du Baccalauréat** est entrée en vigueur progressivement jusqu'à l'année 2021, date de délivrance des premiers diplômes de la nouvelle formule.

Dans le cadre de ce nouveau Baccalauréat, **notre Etablissement**, toujours attentif aux conséquences des réformes pour les élèves, s'est emparé de la question avec force **énergie** et **conviction** pendant plusieurs mois, animé par le souci constant de la réussite de nos lycéens dans leurs apprentissages d'une part, et par la **pérennité** de leur parcours d'autre part. Notre Etablissement a questionné la réforme, mobilisé l'ensemble de son atelier pédagogique, et déployé tout **son savoir-faire** afin de vous proposer un enseignement tourné continuellement vers l'**excellence**, ainsi qu'une scolarité tournée vers la **réussite**.

- Les **Cours Pi** s'engagent pour faire du parcours de chacun de ses élèves un **tremplin vers l'avenir**.
- Les **Cours Pi** s'engagent pour ne pas faire de ce nouveau Bac un diplôme au rabais.
- Les **Cours Pi** vous offrent **écoute** et **conseil** pour coconstruire une **scolarité sur-mesure**.

LE BAC DANS LES GRANDES LIGNES

Ce nouveau Lycée, c'est un enseignement à la carte organisé à partir d'un large tronc commun en classe de Seconde et évoluant vers un parcours des plus spécialisés année après année.



CE QUI A CHANGÉ

- Il n'y a plus de séries à proprement parler.
- Les élèves choisissent des spécialités : trois disciplines en classe de Première ; puis n'en conservent que deux en Terminale.
- Une nouvelle épreuve en fin de Terminale : le Grand Oral.
- Pour les lycéens en présentiel l'examen est un mix de contrôle continu et d'examen final laissant envisager un diplôme à plusieurs vitesses.
- Pour nos élèves, qui passeront les épreuves sur table, le Baccalauréat conserve sa valeur.

CE QUI N'A PAS CHANGÉ

- Le Bac reste un examen accessible aux candidats libres avec examen final.
- Le système actuel de mentions est maintenu.
- Les épreuves anticipées de français, écrit et oral, tout comme celle de spécialité abandonnée se dérouleront comme aujourd'hui en fin de Première.



A l'occasion de la réforme du Lycée, nos manuels ont été retravaillés dans notre atelier pédagogique pour un accompagnement optimal à la compréhension. Sur la base des programmes officiels, nous avons choisi de créer de nombreuses rubriques :

- **Suggestions de lecture** pour s'ouvrir à la découverte de livres de choix sur la matière ou le sujet
- **Réfléchissons ensemble** pour guider l'élève dans la réflexion
- **L'essentiel et le temps du bilan** pour souligner les points de cours à mémoriser au cours de l'année
- **À vous de jouer** pour mettre en pratique le raisonnement vu dans le cours et s'accaparer les ressorts de l'analyse, de la logique, de l'argumentation, et de la justification
- **Pour aller plus loin** pour visionner des sites ou des documentaires ludiques de qualité
- Et enfin ... la rubrique **Les Clés du Bac by Cours Pi** qui vise à vous donner, et ce dès la seconde, toutes les cartes pour réussir votre examen : notions essentielles, méthodologie pas à pas, exercices types et fiches étape de résolution !

PHYSIQUE-CHIMIE TERMINALE

Module 1 – Analyse d'un système chimique

L'AUTEURE



Karine DEMAN

« A partir de l'observation et de l'expérience, l'élève développe au fil du temps ses capacités de raisonnement. »

Agrégée de sciences physiques option chimie, enseignante en physique, chimie et bio-physique, sportive et compétitrice depuis son plus jeune âge, vous pourrez peut être la croiser sur un terrain de tennis ou sur les chemins de randonnées de montagne car elle est également amoureuse de la nature et des paysages qu'elle nous offre.

PRÉSENTATION

Ce **cours** est divisé en chapitres, chacun comprenant :

- Le **cours**, conforme aux programmes de l'Education Nationale
- Des **exercices d'application et d'entraînement**
- Les **corrigés** de ces exercices
- Des **devoirs** soumis à correction (et **se trouvant hors manuel**). Votre professeur vous renverra le corrigé-type de chaque devoir après correction de ce dernier.

Pour une manipulation plus facile, les corrigés-types des exercices d'application et d'entraînement sont regroupés en fin de manuel.

CONSEILS A L'ÉLÈVE

Vous disposez d'un support de Cours complet : **prenez le temps** de bien le lire, de le comprendre mais surtout de l'**assimiler**. Vous disposez pour cela d'exemples donnés dans le cours et d'exercices types corrigés. Vous pouvez rester un peu plus longtemps sur une unité mais travaillez régulièrement.

LES FOURNITURES

Vous devez posséder :

- une **calculatrice graphique pour l'enseignement scientifique au Lycée comportant un mode examen (requis pour l'épreuve du baccalauréat)**.
- un **tableur** comme Excel de Microsoft (payant) ou Calc d'Open Office (gratuit et à télécharger sur <http://fr.openoffice.org/>). En effet, certains exercices seront faits de préférence en utilisant un de ces logiciels, mais vous pourrez également utiliser la calculatrice).

LES DEVOIRS

Les devoirs constituent le moyen d'évaluer l'acquisition de **vos savoirs** (« Ai-je assimilé les notions correspondantes ? ») et de **vos savoir-faire** (« Est-ce que je sais expliquer, justifier, conclure ? »).

Placés à des endroits clés des apprentissages, ils permettent la vérification de la bonne assimilation des enseignements.

Aux *Cours Pi*, vous serez accompagnés par un **professeur selon chaque matière** tout au long de votre année d'étude. Référez-vous à votre « Carnet de Route » pour l'identifier et découvrir son parcours.

Avant de vous lancer dans un devoir, assurez-vous d'avoir **bien compris les consignes**.

Si vous repérez des difficultés lors de sa réalisation, n'hésitez pas à le mettre de côté et à revenir sur les leçons posant problème. **Le devoir n'est pas un examen**, il a pour objectif de s'assurer que, même quelques jours ou semaines après son étude, une notion est toujours comprise.

Aux Cours Pi, chaque élève travaille à son rythme, parce que chaque élève est différent et que ce mode d'enseignement permet le « sur-mesure ».

Nous vous engageons à respecter le moment indiqué pour faire les devoirs. Vous les identifierez par le bandeau suivant :



Vous pouvez maintenant
faire et envoyer le **devoir n°1**



Il est **important de tenir compte des remarques, appréciations et conseils du professeur-correcteur**. Pour cela, il est **très important d'envoyer les devoirs au fur et à mesure** et non groupés. **C'est ainsi que vous progresserez !**

Donc, dès qu'un devoir est rédigé, envoyez-le aux *Cours Pi* par le biais que vous avez choisi :

- 1) Par **soumission en ligne** via votre espace personnel sur **PoulPi**, pour un envoi **gratuit, sécurisé** et plus **rapide**.
- 2) Par **voie postale** à *Cours Pi*, 9 rue Rebuffy, 34 000 Montpellier
*Vous prendrez alors soin de joindre une **grande enveloppe libellée à vos nom et adresse, et affranchie au tarif en vigueur** pour qu'il vous soit retourné par votre professeur*

N.B. : quel que soit le mode d'envoi choisi, vous veillerez à **toujours joindre l'énoncé du devoir** ; plusieurs énoncés étant disponibles pour le même devoir.

N.B. : si vous avez opté pour un envoi par voie postale et que vous avez à disposition un scanner, nous vous engageons à conserver une copie numérique du devoir envoyé. Les pertes de courrier par la Poste française sont très rares, mais sont toujours source de grand mécontentement pour l'élève voulant constater les fruits de son travail.

VOTRE RESPONSABLE PÉDAGOGIQUE

Professeur des écoles, professeur de français, professeur de maths, professeur de langues : notre Direction Pédagogique est constituée de spécialistes capables de dissiper toute incompréhension.

Au-delà de cet accompagnement ponctuel, notre Etablissement a positionné ses Responsables pédagogiques comme des « super profs » capables de co-construire avec vous une scolarité sur-mesure. En somme, le Responsable pédagogique est votre premier point de contact identifié, à même de vous guider et de répondre à vos différents questionnements.

Votre Responsable pédagogique est la personne en charge du suivi de la scolarité des élèves. Il est tout naturellement votre premier référent : une question, un doute, une incompréhension ? Votre Responsable pédagogique est là pour vous écouter et vous orienter. Autant que nécessaire et sans aucun surcoût.

QUAND
PUIS-JE
LE
JOINDRE ?

Du **lundi** au **vendredi** : horaires disponibles sur votre carnet de route et sur PoulPi.

QUEL
EST
SON
RÔLE ?

Orienter les parents et les élèves.
Proposer la mise en place d'un accompagnement individualisé de l'élève.
Faire évoluer les outils pédagogiques.
Encadrer et **coordonner** les différents professeurs.

VOS PROFESSEURS CORRECTEURS

Notre Etablissement a choisi de s'entourer de professeurs diplômés et expérimentés, parce qu'eux seuls ont une parfaite connaissance de ce qu'est un élève et parce qu'eux seuls maîtrisent les attendus de leur discipline. En lien direct avec votre Responsable pédagogique, ils prendront en compte les spécificités de l'élève dans leur correction. Volontairement bienveillants, leur correction sera néanmoins juste, pour mieux progresser.

QUAND
PUIS-JE
LE
JOINDRE ?

Une question sur sa correction ?

- faites un mail ou téléphonez à votre correcteur et demandez-lui d'être recontacté en lui laissant **un message avec votre nom, celui de votre enfant et votre numéro.**
- autrement pour une réponse en temps réel, appelez votre Responsable pédagogique.

LE BUREAU DE LA SCOLARITÉ

Placé sous la direction d'Elena COZZANI, le Bureau de la Scolarité vous orientera et vous guidera dans vos démarches administratives. En connaissance parfaite du fonctionnement de l'Etablissement, ces référents administratifs sauront solutionner vos problématiques et, au besoin, vous rediriger vers le bon interlocuteur.

QUAND
PUIS-JE
LE
JOINDRE ?

Du **lundi** au **vendredi** : horaires disponibles sur votre carnet de route et sur PoulPi.
04.67.34.03.00
scolarite@cours-pi.com



CHAPITRE 1. Les transformations acide-base 9

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Identifier, à partir d'observations ou de données expérimentales, un transfert d'ion hydrogène et les couples acide-base mis en jeu.
- Etablir l'équation d'une réaction acide-base.
- Représenter le schéma de Lewis et la formule semi-développée d'un acide carboxylique, d'un ion carboxylate, d'une amine et d'un ion ammonium.
- Identifier le caractère amphotère d'une espèce chimique.
- Déterminer, à partir de la valeur de la concentration en ion oxonium H_3O^+ , la valeur du pH de la solution et inversement.
- Mesurer le pH de solutions d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) obtenues par dilutions successives d'un facteur 10 pour tester la relation entre le pH et la concentration en ion oxonium H_3O^+ apporté.
- Capacité mathématique : utiliser la fonction logarithme décimal et sa réciproque.

| | |
|---|-----------|
| Première approche : exploiter des données expérimentales | 10 |
| 1. Les acides et les bases selon Brönsted | 12 |
| 2. Couples acide-base | 13 |
| 3. Les couples de l'eau | 17 |
| 4. Ecriture d'une réaction acide-base | 18 |
| 5. Le pH | 19 |
| Le temps du bilan | 21 |
| Exercices | 22 |

CHAPITRE 2. Force des acides et des bases..... 27

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Relier le caractère non total d'une transformation à la présence, à l'état final du système, de tous les réactifs et de tous les produits.
- Déterminer un taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final et le relier au caractère total ou non total de la transformation.
- Prévoir la composition finale d'une solution aqueuse de concentration donnée en acide fort ou faible apporté.
- Associer le caractère fort d'un acide (d'une base) à la transformation quasi-totale de cet acide (cette base) avec l'eau.
- Citer des solutions aqueuses d'acides ou de bases courantes et les formules des espèces dissoutes associées : acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$), acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, $\text{NO}_3^-(\text{aq})$), acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$), soude ($\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{OH}^-(\text{aq})$), ammoniac ($\text{NH}_3(\text{aq})$).
- Associer K_A et K_e aux équations de réactions correspondantes.
- Estimer la valeur de la constante d'acidité d'un couple acide-base à l'aide d'une mesure de pH.
- Comparer la force de différents acides ou de différentes bases dans l'eau.
- Mesurer le pH de solutions d'acide ou de base de concentration donnée pour en déduire le caractère fort ou faible de l'acide ou de la base.
- Représenter le diagramme de prédominance d'un couple acide-base.
- Exploiter un diagramme de prédominance ou de distribution.
- Justifier le choix d'un indicateur coloré lors d'un titrage.
- Citer les propriétés d'une solution tampon.
- Capacité numérique : déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement final d'une transformation, modélisée par la réaction d'un acide sur l'eau.
- Capacité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un couple acide-base de pK_A donné.
- Capacité mathématique : résoudre une équation du second degré.

| | |
|---|----|
| Première approche : étudier des documents..... | 28 |
| 1. Réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau | 30 |
| 2. Avancement final et avancement maximal d'une transformation | 33 |
| 3. L'autoprotolyse de l'eau | 35 |
| 4. Echelle de pH à 25°C | 36 |
| 5. Constantes d'acidité..... | 37 |
| 6. Comparaison des acides et des bases de même concentration | 38 |
| 7. Diagramme de prédominance des espèces chimiques d'un couple acide-base.... | 43 |
| 8. Diagramme de distribution des espèces chimiques d'un couple acide-base | 45 |
| 9. Les acides alpha-aminés (α -aminés)..... | 49 |
| Le temps du bilan | 52 |
| Exercices..... | 53 |

CHAPITRE 3. Les titrages acido-basiques avec suivi pH-métrique 67

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Réaliser une solution de concentration donnée en soluté apporté à partir d'une solution de titre massique et de densité fournis.
- Etablir la composition du système après ajout d'un volume de solution titrante, la transformation étant considérée comme totale.
- Exploiter un titrage pour déterminer une quantité de matière, une concentration ou une masse.
- Mettre en œuvre le suivi pH-métrique d'un titrage ayant pour support une réaction acide-base.
- Capacité numérique : représenter, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution des quantités de matière des espèces en fonction du volume de solution titrante versé.

Première approche : analyser des documents pour préparer une expérience 68

1. Principe d'un titrage 70

2. Préparation des solutions 72

3. Dispositif expérimental 75

4. Réaction de titrage et équivalence 76

5. Courbe de suivi pH-métrique 79

Le temps du bilan 83

Exercices 84

CHAPITRE 4. Les titrages avec suivi conductimétrique 97

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Expliquer la cohésion au sein de composés solides ioniques et moléculaires par l'analyse des interactions entre entités.
- Expliquer la capacité de l'eau à dissocier une espèce ionique et à solvater les ions.
- Modéliser, au niveau macroscopique, la dissolution d'un composé ionique dans l'eau par une équation de réaction, en utilisant les notations (s) et (aq).
- Calculer la concentration des ions dans la solution obtenue.
- Expliquer ou prévoir la solubilité d'une espèce chimique dans un solvant par l'analyse des interactions entre les entités.
- Interpréter un protocole d'extraction liquide-liquide à partir des valeurs de solubilités de l'espèce chimique dans les deux solvants.

Première approche : analyser des documents et des résultats expérimentaux 98

1. La conductance et la conductivité d'une solution 100

2. Conductivité molaire ionique – Loi de Kohlrausch 103

3. Détermination d'une concentration via un dosage par étalonnage 105

4. Titrage avec suivi conductimétrique 108

Le temps du bilan 112

Exercices 113

Les Clés du Bac 125

CORRIGÉS à vous de jouer et exercices 141



SUGGESTIONS CULTURELLES

ESSAIS

- **Une histoire de la physique et de la chimie** *Jean Rosmorduc*
- **Des chimistes de A à Z** *Eric Brown*
- **Une histoire de tout, ou presque...** *Bill Bryson*
- **Les forces de la nature** *Paul Davies*
- **La structure des révolutions scientifiques** *Thomas Khun*

PHILOSOPHIE DES SCIENCES

- **La nature des choses** *Lucrèce*
- **Penseurs grecs avant Socrate** *Jean Voilquin*
- **Discours de la méthode** *René Descartes*
- **Préface pour un traité du vide** *Blaise Pascal*
- **La science et l'hypothèse** *Henri Poincaré*
- **La valeur de la science** *Henri Poincaré*
- **Comment je vois le monde** *Albert Einstein*
- **Le nouvel esprit scientifique** *Gaston Bachelard*
- **La nature dans la physique contemporaine** *Werner Heisenberg*
- **Le Nouvel esprit scientifique** *Gaston Bachelard*

BANDES-DESSINÉES

- **La physique en BD** *Larry Gonick*
- **La chimie en BD** *Larry Gonick*

DOCUMENTAIRES AUDIOVISUELS

- **Les secrets de la matière (3 épisodes)** *Jim Al-Khalili*
- **L'histoire de l'électricité (3 épisodes)** *Jim Al-Khalili*

PODCASTS

- **Les podcasts du CEA** www.cea.fr
- **La méthode scientifique** *France Culture*

CHAÎNES YOUTUBE

- **E-penser**
- **Dr Nozman**
- **Le blob, l'extra-média**
- **ScienceEtonnante**
- **ScienceClic**

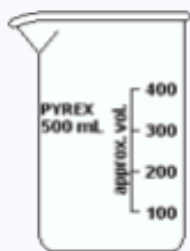


PRÉLIMINAIRES : LA VERRERIE DE LABORATOIRE

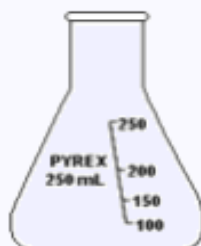
La **verrerie de laboratoire** désigne divers récipients, instruments et équipements en verre (verrerie) utilisés en laboratoire par les chimistes et les biologistes pour des expériences scientifiques ou des procédures à petite échelle. Par extension elle peut également désigner ces mêmes éléments lorsqu'ils sont fabriqués en matières plastiques, mais traditionnellement c'est le verre qui est utilisé, il convient à la plupart des situations. Transparent, non déformable et résistant à des températures élevées, il s'use peu et supporte la stérilisation en autoclave et le nettoyage en autolaveur. Il est chimiquement très résistant à l'eau, aux halogènes, aux solvants et composés organiques et aux acides.



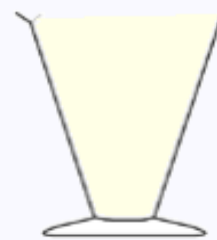
Tube à essais



Bêcher



Erlenmeyer



Verre à pied



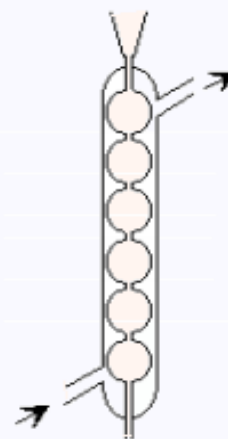
Pipette graduée



Eprouvette graduée



Burette graduée



Réfrigérant à boules



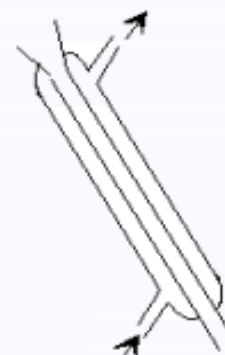
Pipette jaugée



Fiolle jaugée



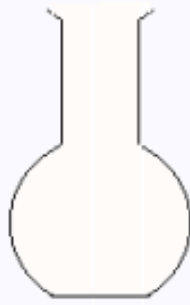
Ampoule à décanter



Réfrigérant droit



Agitateur en verre



Ballon à fond rond



Entonnoir



Colonne de Vigreux

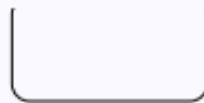
(ou colonne à distiller)



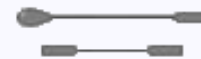
Verre de montre
(ou coupelle)



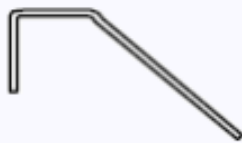
Fiole à vide



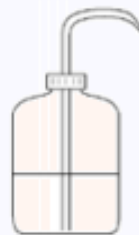
Cristallisateur



Spatule



Tube à dégagement



Pissette



Pince



Pince en bois



Ampoule de coulée



Propipette



Tête de colonne



Creuset



Bec Bunsen



Potence



Compte-gouttes

PRÉLIMINAIRES : LA MESURE EN CHIMIE

Une unité de mesure est un étalon nécessaire pour la mesure d'une grandeur physique.

Les systèmes d'unités, définis en cherchant le plus large accord dans le domaine considéré, sont rendus nécessaires par la méthode scientifique dont un des fondements est la reproductibilité des expériences (donc des mesures), ainsi que par le développement des échanges d'informations commerciales ou industrielles.

NOMBRE D'AVOGADRO ET MOLE

Le **nombre d'Avogadro** a pour valeur $N_A = 6,02214076 \times 10^{23}$

➤ On retiendra généralement $N_A = 6,02 \times 10^{23}$

La mole (mol) est l'unité de quantité de matière.

- Comme pour ces unités, on peut utiliser les sous-unités comme la millimole ($1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$)
- Il faut faire attention aux entités concernées : on parle de "*n* moles de..."

Exemples :

Une mole d'atome d'oxygène contient $6,02 \times 10^{23}$ atomes d'oxygène.

Une mole de dioxygène contient $6,02 \times 10^{23}$ de molécules de O_2 ,
donc $2 \times 6,02 \times 10^{23}$ atomes de O.

3 mmol de carbone contient $3 \times 10^{-3} \times 6,02 \times 10^{23} = 1,806 \times 10^{19}$ atomes de carbone.

MASSE MOLAIRE

La masse molaire atomique d'un élément est la masse d'une mole d'atomes de cet élément.

➤ La masse molaire s'exprime généralement en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exemple : $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La masse molaire moléculaire d'une espèce moléculaire est la masse d'une mole de ses molécules.

Elle est la somme des masses molaires atomiques correspondant aux atomes constituant une molécule

Exemple : $M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times M(\text{H}) + M(\text{O}) = 2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pour les ions, on procède comme pour les atomes et les molécules (on néglige les masses des électrons en excès ou en défaut).

VOLUME MOLAIRE

Le volume molaire d'un gaz est le volume occupé par 1 mole de ce gaz.

➤ Le volume molaire s'exprime généralement en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Il dépend de la température, mais est identique en première approximation pour les gaz courants.

TITRE MOLAIRE ET MASSIQUE

Le titre (ou concentration) massique *t* est la masse de soluté par litre de solution.

➤ Le titre massique s'exprime généralement en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le titre (ou concentration) molaire *c* est la quantité de matière de soluté par litre de solution.

➤ La concentration molaire s'exprime généralement en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

MASSE VOLUMIQUE ET DENSITE

Pour un même volume occupé, les espèces chimiques ne possèdent pas la même masse.

Si le volume V (en m^3) d'un corps homogène a une masse de m (en kg), on définit la **masse volumique** ρ (en $kg \cdot m^{-3}$) comme étant le rapport :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

➤ La **masse volumique de l'eau** à température ambiante ($20^\circ C$) est :

$$\rho(\text{eau}) = 1000 \text{ kg} \cdot m^{-3} = 1 \text{ kg} \cdot L^{-1} = 1 \text{ g} \cdot cm^{-3}$$

La **densité** d d'un liquide ou d'un solide de masse volumique ρ se définit généralement par rapport à l'**eau**.

$$d = \frac{\rho}{\rho(\text{eau})}$$

➤ La densité est **une grandeur sans unité**.

➤ La densité d'un gaz se définit généralement par rapport à l'air.

RELATIONS UTILES POUR LES SOLUTIONS

On appelle n la quantité de matière du soluté, M sa masse molaire, t le titre massique, c la concentration molaire, V le volume.

$$m = n \times M \quad \text{ou} \quad n = \frac{m}{M}$$
$$t = \frac{m}{V} \quad c = \frac{n}{V} \quad t = c \times M$$



PRÉLIMINAIRES : LE TABLEAU PERIODIQUE

On dénombre aujourd'hui 118 éléments connus, répertoriés dans le tableau de Mendeleïev. Cette diversité d'éléments chimiques montre la richesse de la matière. Les êtres vivants, la Terre et l'Univers sont composés d'une multitude d'atomes différents et dans des proportions différentes.

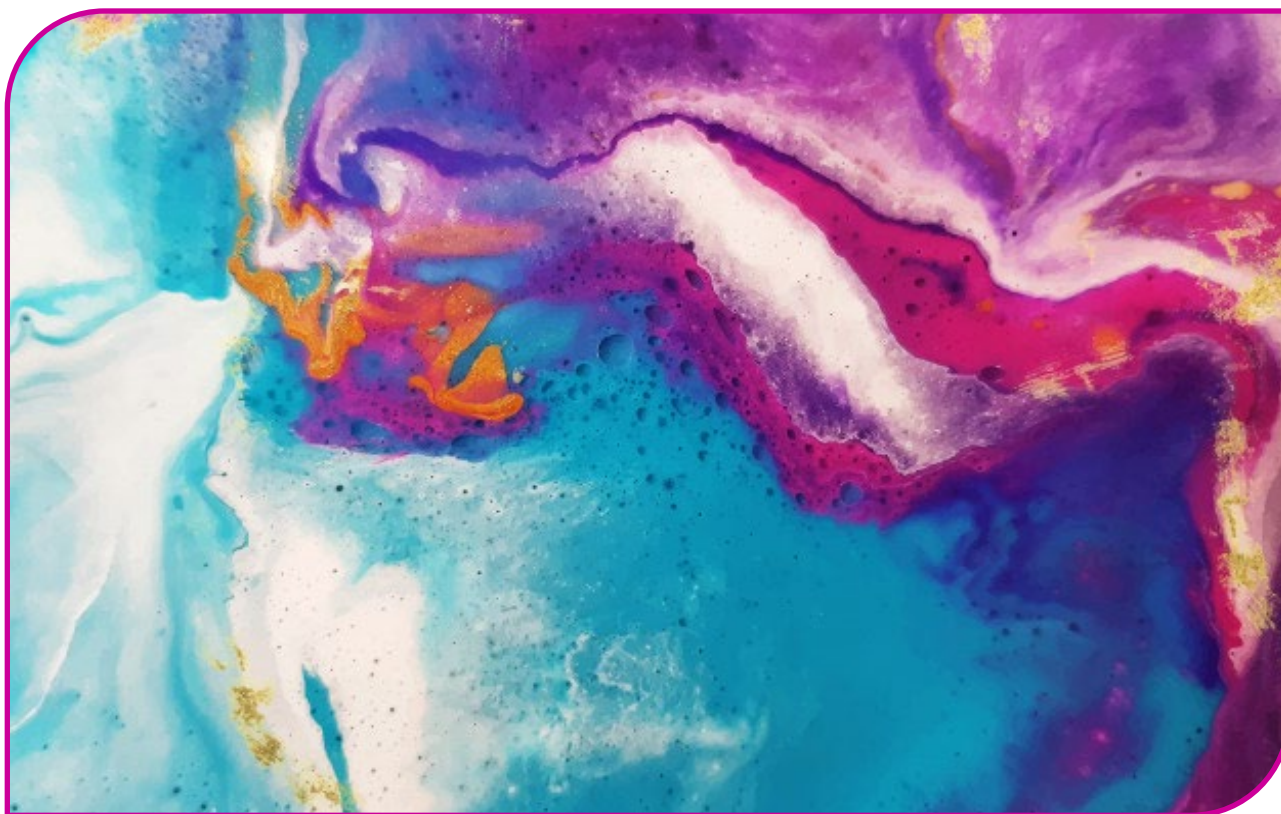
Tableau périodique des éléments chimiques

| Groupe | Période | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|---------------------------------------|--|--|--|--|--|--|---------------------------------------|---|--|---|--------------------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--|---|--|---|--|---------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | 1 | 2 | 3 | | | | | | | | | | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | IA | IIA | III A | IV A | V A | VI A | VII A | VIII | | | | | | IB | II B | III B | IV B | V B | VI B | VII B | 0 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ↓ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Hydrogène 1 H 1,00794 | Lithium 3 Li 6,939 | Sodium 11 Na 22,98976928 | Béryllium 4 Be 9,0121831 | Vanadium 23 V 50,9415 (1) | Chrome 24 Cr 51,9961 (1) | Manganèse 25 Mn 54,938044 | Fer 26 Fe 55,845 (1) | Cobalt 27 Co 58,933194 | Nickel 28 Ni 58,6934 (1) | Cuivre 29 Cu 63,546 (1) | Zinc 30 Zn 65,38 (1) | Aluminium 13 Al 26,9815385 | Carbone 6 C 12,0106 | Azote 7 N 14,006432 | Oxygène 8 O 15,9994 | Fluor 9 F 18,99840316 | Hélium 2 He 4,002602 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | Lithium 3 Li 6,939 | Béryllium 4 Be 9,0121831 | Sodium 11 Na 22,98976928 | Magnésium 12 Mg 24,3055 | Scandium 21 Sc 44,955908 (1) | Titane 22 Ti 47,887 (1) | Zirconium 40 Zr 91,224 (1) | Yttrium 39 Y 88,90584 | Strontium 38 Sr 87,62 (1) | Rubidium 37 Rb 85,4678 (1) | Césium 55 Cs 132,905452 | Francium 87 Fr [223] | Alcalino-terreux | Alcains | Lanthanides 57-71 | Actinides 89-103 | Radium 88 Ra [226] | Baryum 56 Ba 137,327 (1) | Strontium 38 Sr 87,62 (1) | Calcium 20 Ca 40,078 (1) | Magnésium 12 Mg 24,3055 | Béryllium 4 Be 9,0121831 | Hydrogène 1 H 1,00794 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

← nom de l'élément (**gaz**, **liquide** ou **solide** à 0°C et 101,3 kPa)
 ← numéro atomique
 ← symbole chimique
 ← masse atomique relative (ou celle de l'isotope le plus stable)
 [CIAAW, Atomic Weights 2013⁺ + rev. 2015.]

- Alcains Alcains
- Alcalino-terreux Alcalino-terreux
- Lanthanides Lanthanides
- Actinides Actinides
- Métaux de transition Métaux de transition
- Métaux pauvres Métaux pauvres
- Métalloïdes Métalloïdes
- Autres non-métaux Autres non-métaux
- Gaz nobles Gaz nobles
- Halogènes Halogènes
- Non classés Non classés
- primordial primordial
- désintégration d'autres éléments désintégration d'autres éléments
- synthétique synthétique

INTRODUCTION



La chimie est la science qui analyse la matière et la transforme. Elle est une part importante de notre vie puisque l'on en consomme quotidiennement. Grâce à la chimie, nous sommes capables de reproduire les molécules provenant de la nature afin d'en diminuer les coûts et d'éviter alors un épuisement des ressources naturelles.

Par exemple, de nombreux colorants naturels ont été remplacés par des colorants de synthèse. Le premier colorant artificiel a été synthétisé en 1856 par le chimiste anglais William Henry Perkin. Il s'agit de la mauvéine qui servira alors de colorant textile en remplacement d'un colorant issu des plantes.

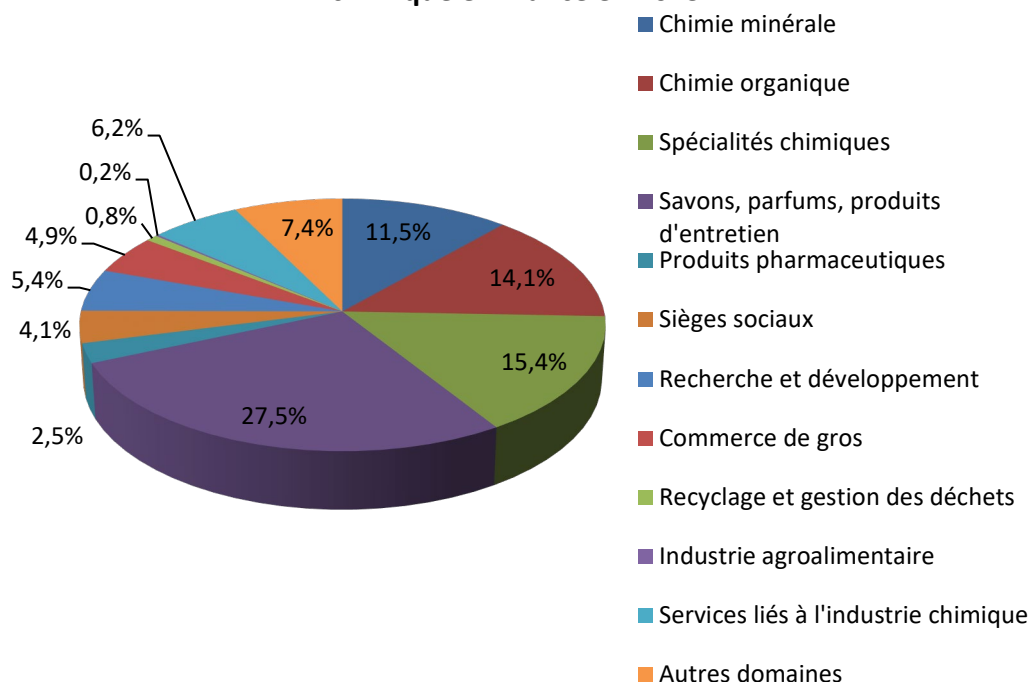
La chimie est à l'origine de la création de nombreuses molécules et macromolécules organiques qui contribuent à l'amélioration des conditions de vie et à l'augmentation des performances.

Au cours du 20^{ème} siècle, les matières telles que la soie et la cellulose qui sont des polymères¹ naturels, sont remplacées par des polymères de synthèse aux propriétés nouvelles. Citons, par exemple, le nylon utilisé notamment comme fibre textile, le Kevlar très résistant et peu dense utilisé pour les voiles de bateaux ou le Goretex® qui présente l'avantage d'être à la fois imperméable et respirant.

L'industrie chimique est un secteur qui touche donc de nombreux domaines : santé, sport, cosmétique, matériaux, environnement ...

¹ Un polymère est une molécule de grande dimension (macromolécule) dans laquelle un motif de base se répète un grand nombre de fois.

Répartition des emplois en % par secteur dans l'industrie chimique en France en 2015



ZOOM SUR LA CHIMIE DU MÉDICAMENT

Un médicament est un mélange de nombreuses espèces chimiques. Il se compose de principe(s) actif(s) et d'excipients. La substance active est celle qui a un effet thérapeutique alors que les excipients facilitent l'administration, la conservation ou l'absorption dans l'organisme.

Le paracétamol est un principe actif courant utilisé comme antalgique (anti-douleur) et antipyrétique (anti-fièvre). Il peut remplacer l'acide acétylsalicylique, principe actif de l'aspirine qui présente des effets secondaires.



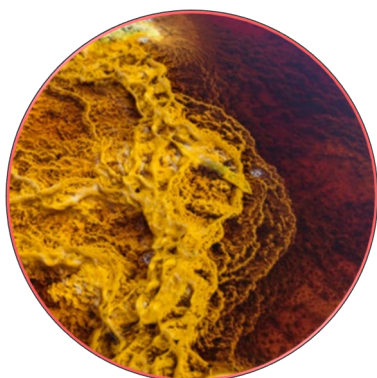
La synthèse d'un principe actif ne se réduit pas à la réalisation de transformations chimiques. En effet, celles-ci conduisent souvent à des mélanges donc des traitements de séparation et de purification sont absolument nécessaires.

LES CONTRÔLES DE QUALITÉ PAR ANALYSES CHIMIQUES ET PHYSIQUES

Les activités de contrôles de qualité par analyses sont des étapes incontournables avant la commercialisation. L'objectif est de vérifier si la composition d'un produit, en quantité de matière, des espèces chimiques qui le composent est conforme à sa description ainsi qu'aux réglementations en vigueur.

Les méthodes de mesure choisies dépendent du produit testé : titrage, mesure d'absorbance, spectroscopie...

Dans ce premier module, nous nous appuierons sur différents domaines de la vie courante pour étudier les méthodes d'analyse d'un système chimique. Celles-ci sont divisées en deux catégories : les méthodes physiques mettant en jeu la mesure d'une grandeur physique, et les méthodes chimiques qui sont associées au suivi d'une grandeur physique lors d'une réaction de titrage.



Dans notre quotidien, nous avons l'habitude d'utiliser des produits acides ou basiques caractérisés par la grandeur physique pH. Alors que certains produits cosmétiques se vantent d'avoir un pH neutre, les sodas ont des propriétés acides. Sur certains produits ménagers comme les déboucheurs d'évier (basiques) ou certains détartrants (acides), nous pouvons lire « ne pas mélanger avec un autre produit ». En effet, acides et bases peuvent se transformer par des réactions chimiques appelées transformations acide-base.

Au cours de ce chapitre, après avoir défini ce que sont un acide et une base, nous étudierons la notion de couples acide-base. Nous mettrons en avant certains couples souvent rencontrés puis nous verrons la réaction acide-base et l'écriture de l'équation de réaction associée. Pour terminer, nous ferons le lien entre la grandeur pH et la composition du système chimique.

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Identifier, à partir d'observations ou de données expérimentales, un transfert d'ion hydrogène et les couples acide-base mis en jeu.
- Etablir l'équation d'une réaction acide-base.
- Représenter le schéma de Lewis et la formule semi-développée d'un acide carboxylique, d'un ion carboxylate, d'une amine et d'un ion ammonium.
- Identifier le caractère amphotère d'une espèce chimique.
- Déterminer, à partir de la valeur de la concentration en ion oxonium H_3O^+ , la valeur du pH de la solution et inversement.
- Mesurer le pH de solutions d'acide chlorhydrique (H_3O^+ , Cl^-) obtenues par dilutions successives d'un facteur 10 pour tester la relation entre le pH et la concentration en ion oxonium H_3O^+ apporté.
- Capacité mathématique : utiliser la fonction logarithme décimal et sa réciproque.

Q PRÉ-REQUIS

- Concentration et quantité de matière
- Dilution
- Notion de pH et mesure
- Schéma de Lewis
- Ecriture de réaction



Première approche

Exploiter des données expérimentales

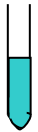


Certaines substances chimiques mises en solution prennent une couleur qui dépend des conditions de pH. Ce sont **des indicateurs colorés de pH** aussi appelés **indicateurs acido-basiques**. Cette propriété peut être utilisée pour déterminer les caractéristiques acido-basiques de solutions. En effet, l'ajout d'un indicateur coloré à une solution de pH inconnu donnera une première indication sur la valeur du pH.

En général, un indicateur coloré présente deux formes colorées différentes : la forme dite acide et la forme dite basique. Le passage d'une forme à l'autre s'effectue dans un intervalle de pH appelé **zone de virage**. Dans cet intervalle, les deux formes colorées coexistent et aucune n'impose sa couleur.

Le bleu de bromothymol (ou BBT) est un indicateur coloré organique couramment utilisé en raison de sa zone de virage. On notera **HIn sa forme acide et In⁻ sa forme basique**.

Expérience 1 :

Dans un tube à essai, on verse 4 mL environ d'eau minérale + quelques gouttes de BBT (étape ①). On y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique à 1 mol.L⁻¹ (étape ②). On ajoute ensuite quelques gouttes de soude à 1 mol.L⁻¹ (étape ③). Après chaque étape, on mesure la valeur du pH au papier pH. On obtient les résultats suivants.

| N° du tube | Couleur | Valeur du pH | Solution acide, basique ou neutre ? |
|------------|---|--------------|-------------------------------------|
| Etape ① |  | pH ≈ 7 | |
| Etape ② |  | pH ≈ 4 | |
| Etape ③ |  | pH ≈ 9 | |

1. Complétez la dernière colonne du tableau.
2. Quelle forme de l'indicateur coloré était présente avant l'ajout d'hydroxyde de sodium : HIn ou In⁻ ?

.....

.....

3. Quelle forme de l'indicateur coloré est apparue lors de l'ajout d'hydroxyde de sodium : HIn ou In⁻ ?

.....

.....

4. Quelle est la couleur de HIn ?

.....

5. Quelle est la couleur de In⁻ ?

.....

Expérience 2 :

Le vinaigre (incolore) est une solution d'acide éthanoïque contenant des molécules $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$. Dans un tube à essai, on verse quelques gouttes de solution de BBT de forme bleue. On ajoute progressivement quelques gouttes de vinaigre.

Observation : Le mélange réactionnel change de couleur. Au cours de l'ajout, la solution contenue dans le tube à essai (initialement bleue) devient verte puis jaune. L'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ a réagi avec la forme bleue du BBT (In^-) par transformation acido-basique.

6. Quelle forme de l'indicateur coloré s'est formée au cours de la transformation chimique ?

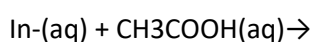
.....

.....

7. Quelle autre espèce chimique s'est formée ? Pour répondre à cette question, complétez l'équation chimique suivante correspondant à la transformation.

.....

.....



.....

8. Au cours de la transformation chimique, qu'a gagné l'ion In^- ?

.....

9. Au cours de la transformation chimique, qu'a perdu la molécule CH_3COOH ?

.....




10. Au cours de ce type de transformation, quelle espèce chimique est transférée entre les réactifs ?

.....

.....

CORRECTION

1.

| N° du tube | Couleur | Valeur du pH | Solution acide, basique ou neutre ? |
|------------|---|----------------|-------------------------------------|
| Etape ① |  | pH \approx 7 | Neutre |
| Etape ② |  | pH \approx 4 | Acide |
| Etape ③ |  | pH \approx 9 | Basique |

- Avant l'ajout d'hydroxyde de sodium, le pH est inférieur à 7 : la solution est donc acide. L'indicateur coloré BBT est sous sa forme acide HIn.
- Après l'ajout d'hydroxyde de sodium, le pH est supérieur à 7 : la solution est donc basique. L'indicateur coloré BBT est sous **sa forme basique In-**.
- HIn est de couleur **jaune**.
- In- est de couleur **bleue**.
- Au cours de la réaction entre la forme basique du BBT In- et l'acide éthanóique CH₃COOH, **la forme jaune HIn apparaît**.
- Lors d'une transformation chimique, le nombre de charges et le nombre de chacun des éléments se conservent. Ces nombres doivent donc être identiques à droite et à gauche de la flèche symbolisant la réaction. Ainsi, la transformation s'écrit :



Il se forme donc l'ion CH₃COO⁻ en plus de HIn.

- L'ion In- a gagné un proton H⁺.
- CH₃COOH a perdu un proton H⁺.
- Une transformation acido-basique met donc en jeu **un transfert de protons H⁺ entre les réactifs**.



LES TRANSFORMATIONS ACIDE-BASE

Les acides et les bases selon Brönsted

En 1923, le chimiste danois Brönsted propose des définitions pour les acides et les bases.

➤ **Un acide** est une espèce chimique capable de **libérer un ou plusieurs ion(s) hydrogène ou proton(s) H⁺**. La demi-équation qui correspond à la libération d'un proton par un acide AH s'écrit : $\text{AH} \rightarrow \text{A}^- + \text{H}^+$

- Lorsqu'un seul proton peut être libéré, il s'agira d'un monoacide
- Lorsque plusieurs protons peuvent être libérés, il s'agira d'un polyacide.
- Exemples d'acides :**

- L'acide éthanóique CH₃COOH: $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+$
- L'acide sulfurique H₂SO₄ (polyacide): $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{H}^+$
- L'ammonium NH₄⁺: $\text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+$

➤ **Une base** est une espèce chimique capable de **capturer un ou plusieurs ion(s) hydrogène ou proton(s) H⁺**. La demi-équation qui correspond à la capture d'un proton par une base B s'écrit : $\text{B} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BH}^+$

- Lorsqu'un seul proton peut être capté, il s'agira d'une monobase
- Lorsque plusieurs protons peuvent être captés, il s'agira d'une polybase.
- Exemples de bases :**

- L'ion éthanóate CH₃COO⁻ : $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$
- L'acide benzoate C₆H₅COO⁻ : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$
- L'ion hydroxyde OH⁻ (ou HO⁻) : $\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- L'ammoniac NH₃ : $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq})$



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

Lors de sa transformation acido-basique, le vinaigre ou acide éthanóique en solution aqueuse CH₃COOH (aq) se transforme en ions éthanóate CH₃COO⁻(aq).

Dans l'eau, l'acide benzoïque C₆H₅COOH(s) n'est pas soluble : il reste sous la forme d'un solide blanc. Par ajout d'ions hydroxyde OH⁻, le solide disparaît et l'on obtient une solution incolore. **Par comparaison avec le cas de l'acide éthanóique, en quoi s'est transformé l'acide benzoïque ? L'ion hydroxyde OH⁻(aq) étant une base, en quoi s'est-il transformé ?**

Par comparaison avec l'acide éthanoïque, l'acide benzoïque s'est transformé en ions benzoate $C_6H_5COO^-$:



L'ion OH^- étant une base, il a capté un proton pour se transformer en eau : $OH^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)}$



L'ESSENTIEL

- Un **acide** est une espèce chimique capable de libérer un ou plusieurs proton(s) H^+ .
- Une **base** est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs proton(s) H^+ .

02

LES TRANSFORMATIONS ACIDE-BASE

Couples acide-base

- Un **couple acide-base** est constitué de deux espèces chimiques qui se transforment l'un en l'autre en échangeant un ion H^+ . L'acide et la base forment alors des **espèces conjuguées**.
- On associe au couple une **demi-équation acido-basique** : **acide = base + H^+**
 - Le signe « = » signifie que la demi-équation peut s'écrire dans les deux sens.
 - Un couple acide base est noté : **acide/base**

Exemples :

- $CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$: $CH_3COOH_{(aq)} = CH_3COO^-_{(aq)} + H^+$
- $NH_4^+_{(aq)} / NH_3_{(aq)}$: $NH_4^+_{(aq)} = NH_3_{(aq)} + H^+$
- $HCO_3^-_{(aq)} / CO_3^{2-}_{(aq)}$: $HCO_3^-_{(aq)} = CO_3^{2-}_{(aq)} + H^+$



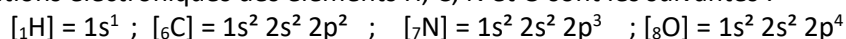
RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

RAPPEL SUR LES SCHEMAS DE LEWIS

- Les atomes d'une molécule s'associent afin d'acquérir la configuration électronique du gaz rare de numéro atomique le plus proche du sien.
 - L'**hydrogène** s'entourera de **2 électrons** (1 doublet).
 - Les autres atomes s'entoureront de **8 électrons** (4 doublets).
- Les électrons de la dernière couche ou électrons de valence des atomes se répartissent en **doublets liants et non liants**.
 - Un **doublet liant** est une **liaison covalente**. Elle correspond à la mise en commun de 2 électrons de valence par 2 atomes (1 électron apporté par chaque atome)
 - Une liaison double est formée par la mise en commun de 4 électrons de valence par 2 atomes (2 électrons apportés par chaque atome)
 - Une liaison triple est formée par la mise en commun de 6 électrons de valence par 2 atomes (3 électrons apportés par chaque atome)
 - Un **doublet non liant** est constitué de deux électrons **issus d'un même atome**. Il n'est donc pas situé entre deux atomes mais **autour** de l'atome dont il est issu.
- Pour établir le schéma de Lewis d'une molécule :
 - Déterminez le nombre d'électrons de valence pour chaque atome à partir de leur configuration électronique.
 - Placez au centre, l'atome qui doit gagner le plus grand nombre d'électrons puis placez les autres atomes autour de celui-ci.
 - Pour chaque atome, les entourer de leurs électrons de valence ; on les représentera par des points que l'on effacera à la fin de la construction pour obtenir le schéma de Lewis final.

- Reliez les points (électrons de valence) entre atomes pour former les doublets liants. Formez les doublets non liants en reliant les points restant sur un même atome. Il faut veiller à ce que chaque atome atteigne la configuration stable (2 électrons autour de H et 8 électrons autour des autres atomes). → **Former des liaisons multiples si nécessaire.**
- Effacer les points représentant les électrons dans le schéma de Lewis final car ils constituent une aide à la construction.

➤ Les configurations électroniques des éléments H, C, N et O sont les suivantes :



Représentez les espèces chimiques des couples acide/base suivants en schémas de Lewis :

- Acide carboxylique / Ion carboxylate ou **R-COOH / RCOO⁻**. (*R étant un groupement relié au carbone C par une liaison simple : un atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée comme -CH₃, -C₂H₅ ...*)
- Ion ammonium / Amine ou **R-NH₃⁺ / R-NH₂**. (*R étant un groupement relié au carbone C par une liaison simple : un atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée comme -CH₃, -C₂H₅ ...*)

Blank writing area with a blue dotted border and two horizontal green dashed lines.

➤ **Electrons de valence :**

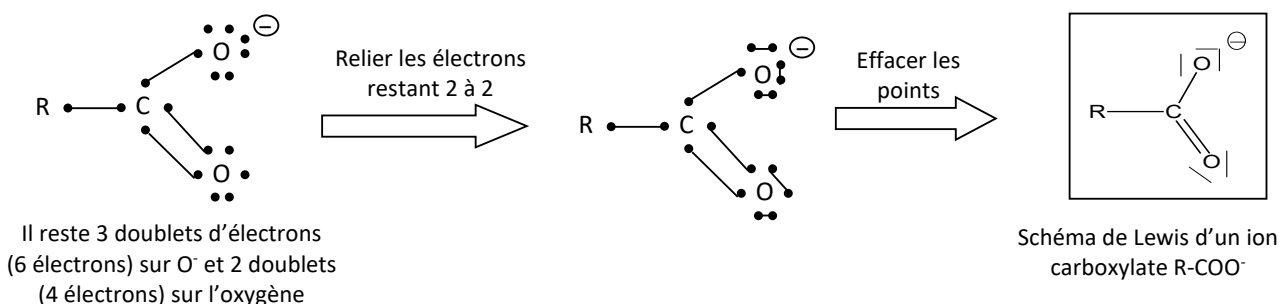
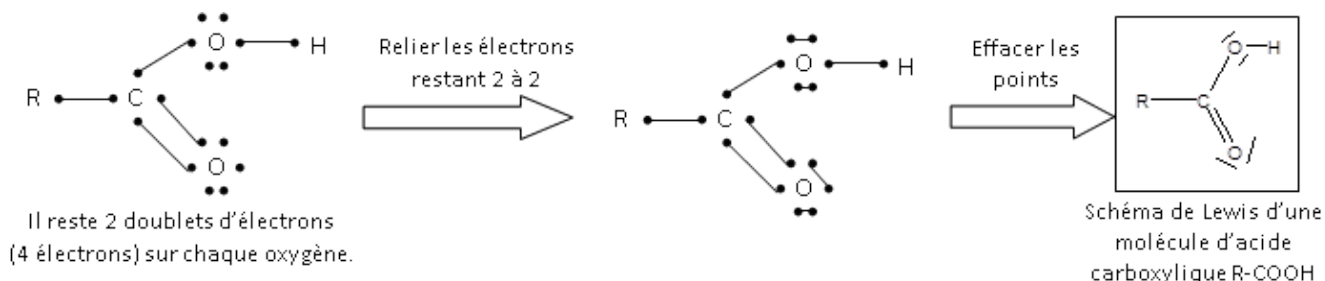
- [${}_1\text{H}$] = $1s^1$: un atome d'hydrogène H a **1 électron** de valence
- [${}_6\text{C}$] = $1s^2 \underline{2s^2 2p^2}$: la couche de valence est la couche $n^{\circ}2$; un atome de carbone C a **4 électrons de valence** (2 électrons sur la sous-couche 2s et 2 électrons sur la sous-couche 2p).
- [${}_7\text{N}$] = $1s^2 \underline{2s^2 2p^3}$: la couche de valence est la couche $n^{\circ}2$; un atome d'azote N a **5 électrons de valence** ((2 électrons sur la sous-couche 2s et 3 électrons sur la sous-couche 2p).
S'il porte une charge + (N⁺), il en possède un de moins car il a perdu un électron, soit 4 électrons de valence.
- [${}_8\text{O}$] = $1s^2 \underline{2s^2 2p^4}$: la couche de valence est la couche $n^{\circ}2$; un atome d'oxygène O a **6 électrons de valence** ((2 électrons sur la sous-couche 2s et 4 électrons sur la sous-couche 2p)
S'il porte une charge négative (O⁻), il possède un électron de valence de plus, soit 7 électrons de valence.

➤ **Electrons manquant autour des atomes s'ils se situent une molécule :**

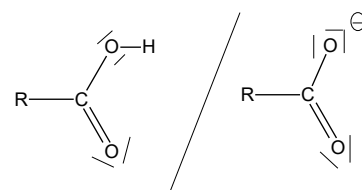
- H doit s'entourer de 2 électrons : il lui en manque 1.
- C, N et O doivent s'entourer de 8 électrons. Il manque donc 4 électrons ($8 - 4 = 4$) au carbone, 3 électrons ($8 - 5 = 3$) à l'azote, 4 électrons ($8 - 4 = 4$) à N^+ , 2 électrons ($8 - 6 = 2$) à l'oxygène et 1 électron ($8 - 7 = 1$) à O^- .

➤ **Atome central :** L'atome à placer au centre est celui pour lequel il manque le plus d'électrons. Il s'agit du carbone C pour $RCOOH$ et $RCOO^-$. Pour NH_4^+ et NH_3 , il s'agit de l'azote N.

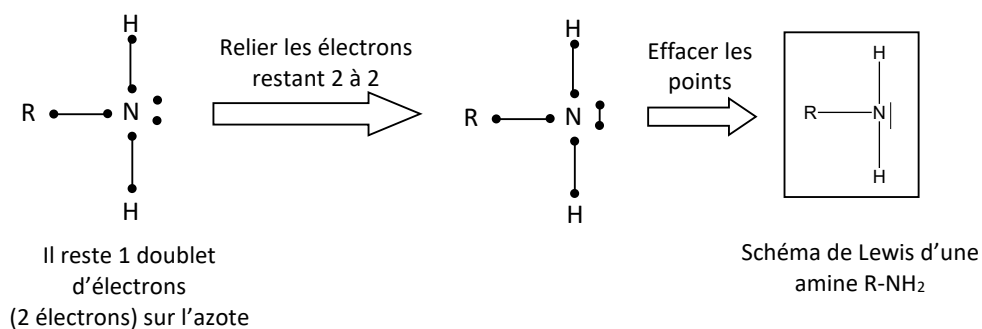
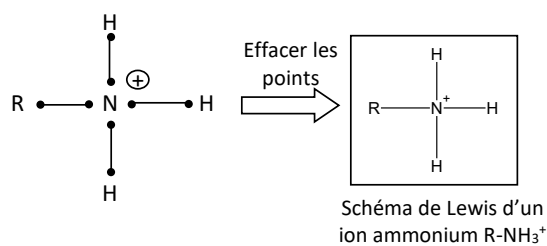
➤ **Cas du couple $RCOOH/RCOO^-$:** il faut placer les atomes et les relier entre eux.



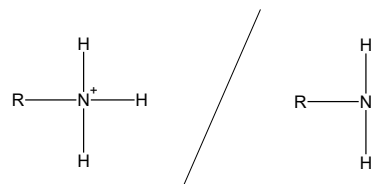
Le couple acide-base **acide carboxylique / ion carboxylate** est donc :



➤ **Cas du couple RNH_3^+/RNH_2 :** il faut placer les atomes et les relier entre eux.



Le couple acide-base ion ammonium / amine est donc :



L'ESSENTIEL

- Un couple acide-base est constitué d'un acide (noté AH par exemple) et de sa base conjuguée (notée A⁻). Il s'écrit alors AH/A⁻.
- Le passage d'un acide à sa base conjuguée et inversement s'effectue par transfert d'un ion hydrogène ou proton H⁺.
- La demi-équation qui caractérise le couple AH/A⁻ s'écrit : AH = A⁻ + H⁺

03

LES TRANSFORMATIONS ACIDE-BASE

Les couples de l'eau

L'eau intervient dans deux couples acide-base :

- L'eau est **l'acide** du couple **H₂O_(l)/HO⁻_(aq)** : $\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{HO}^-_{(aq)} + \text{H}^+$
- L'eau est **la base** du couple **H₃O⁺_(aq)/H₂O_(l)** : $\text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{H}^+ = \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$

Ion hydroxyde (noté OH⁻ ou HO⁻)

Ion oxonium

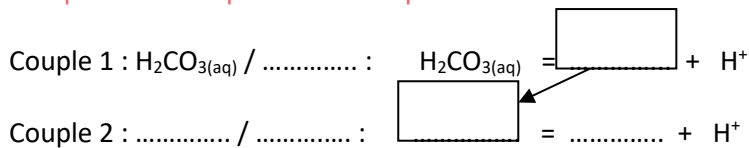
Une espèce chimique qui est à la fois l'acide d'un couple acide-base et la base d'un autre couple est un **ampholyte**. C'est une espèce dite **amphotère**.



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

L'acide carbonique, de formule chimique H₂CO₃, est une molécule qui se forme spontanément lors de la dilution du dioxyde de carbone dans l'eau (CO_{2(aq)}, H₂O_(l)). En solution aqueuse, l'acide carbonique H₂CO_{3(aq)} est un diacide. Il est donc capable de libérer deux fois un proton en deux étapes successives. L'espèce chimique formée à la première étape est à l'origine de la libération du deuxième proton.

1. Complétez les couples et demi-équations ci-dessous relatives à ces deux étapes



2. Quelle est l'espèce amphotère ?

1. L'acide carbonique H₂CO_{3(aq)} est l'acide du couple H₂CO_{3(aq)} / HCO_{3⁻(aq)} : H₂CO_{3(aq)} = HCO_{3⁻(aq)} + H⁺

Dans ce couple, HCO_{3⁻(aq)} ou ion hydrogénocarbonate joue le rôle de **base**.

L'ion HCO_{3⁻(aq)} est capable de libérer un proton pour former l'ion carbonate CO_{3²⁻(aq)} : HCO_{3⁻(aq)} = CO_{3²⁻(aq)} + H⁺. Dans le couple HCO_{3⁻(aq)} / CO_{3²⁻(aq)}, HCO_{3⁻(aq)} joue le rôle d'**acide**.

2. L'ion hydrogénocarbonate HCO_{3⁻(aq)} est donc une espèce amphotère.

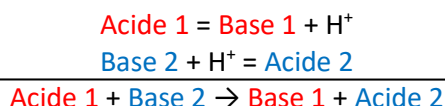
LES TRANSFORMATIONS ACIDE-BASE

Ecriture d'une réaction acide-base

Une réaction acide-base fait intervenir **deux couples acide/base**. C'est une réaction dans laquelle **l'acide d'un couple réagit avec la base d'un autre couple**.

Dans une réaction acide-base, l'acide du couple 1 **transfère un proton** à la base du couple 2. Ainsi, aucun proton n'est formé ou consommé.

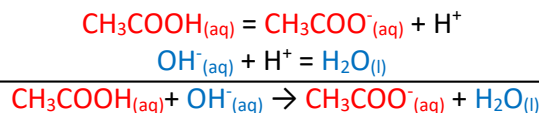
L'écriture de l'équation de la réaction acido-basique correspond à la **somme des demi-équations** relatives à chaque couple prises dans le bon sens (1 H^+ est présent de chaque côté de la flèche donc ils s'éliminent).



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

En solution aqueuse, l'acide éthanóïque $CH_3COOH_{(aq)}$ réagit avec une solution d'hydroxyde de sodium ou soude ($Na^+_{(aq)}$, $OH^-_{(aq)}$) par réaction acido-basique. Après avoir écrit les deux couples acide/base mis en jeu, écrire les demi-équations puis l'équation de la réaction acide-base qui se produit.

L'ion Na^+ n'a pas de propriété acido-basique. On dit que c'est un ion spectateur. $CH_3COOH_{(aq)}$ réagit donc avec l'ion $OH^-_{(aq)}$. Les deux couples mis en jeu sont : $CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$ et $H_2O_{(l)} / OH^-_{(aq)}$.



L'ESSENTIEL

- Une réaction acide-base correspond un **transfert d'ion hydrogène H^+** entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.
- L'équation d'une réaction acide-base est : **Acide 1 + Base 2 \rightarrow Base 1 + Acide 2**
- Elle s'écrit à partir des **demi-équations** et ne doit pas faire apparaître d'ion H^+ .

05

LES TRANSFORMATIONS ACIDE-BASE

Le pH

- Le pH est une grandeur **sans unité** qui permet de mesurer l'acidité d'une solution. En solution aqueuse à 25°C, sa valeur est comprise **entre 0 et 14**.
- Le pH peut se mesurer de façon approximative avec du papier pH (mesure à l'unité près). Pour une mesure bien plus précise (à 0,05 unité près), on utilise un pH-mètre. Celui-ci est constitué de deux électrodes (pouvant être combinées ou séparées) reliées à un boîtier numérique. Il doit être préalablement étalonné.
- Le pH est une **méthode physique d'analyse** d'un système chimique.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

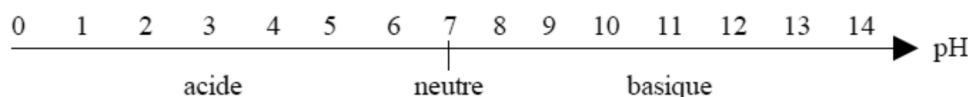
On mesure le pH de différentes solutions d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$, $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$). Ces solutions sont obtenues par dilutions successives d'un facteur 10 d'une solution initiale dite « mère » de concentration en ions H_3O^+ égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

| | | | | | | |
|--|------|------------------|-------------------|-----------|-----------|-----------|
| | / 10 | | | | | |
| $[\text{H}_3\text{O}^+] \text{ en mol.L}^{-1}$ | 0,1 | $0,01 = 10^{-2}$ | $0,001 = 10^{-3}$ | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} |
| pH mesuré | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 | ? |

1. A partir de ces résultats, déterminer une relation entre le pH et $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

2. En déduire la valeur du pH de la solution la moins concentrée du tableau.

- Le pH augmente d'une unité quand la concentration est divisée par 10.
De plus, on remarque que : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$
 - En utilisant 1., on peut en déduire que le pH de la solution la moins concentrée est égal à 6,0.
- Lors de la dilution d'une solution acide ou basique, le pH se rapproche de 7.
 - Si **pH < 7** : la solution est **acide**.
 - Si **pH = 7** : la solution est **neutre**.
 - Si **pH > 7** : la solution est **basique**.



- Le pH d'une solution aqueuse diluée ($[\text{H}_3\text{O}^+] \leq 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) est définie par : $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^\circ}\right)$

Avec c° , la concentration standard : $c^\circ = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

⇒ On utilisera donc la formule simplifiée : $\boxed{\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]}$ avec $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol.L^{-1}

- $\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}}$ en mol.L^{-1}

- Plus la concentration en H_3O^+ est **élevée**, plus la solution est **acide** et plus le pH est **faible**.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

- Si la concentration en ions H_3O^+ d'une solution est une puissance de 10, il est rapide d'en déduire son pH sans calcul. En effet, le logarithme décimal est tel que : $\log(10^n) = n$ (quelle que soit la valeur de n)
- Pour une concentration en ions H_3O^+ du type $x \cdot 10^n$ avec $x \neq 1$, il faudra sortir la calculatrice !

1. Sans calcul, déterminez le pH d'une solution dont la concentration en ions H_3O^+ est égale à $1 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$?

2. Sans calcul, déterminer la concentration d'une solution en ions H_3O^+ dont le pH est égal à 8,2 ?

3. Quel est le pH d'une solution dont la concentration en ions H_3O^+ est égale à $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$?

1. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \cdot 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1} = 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1} = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow \text{pH} = 12$
2. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \Rightarrow$ Si $\text{pH} = 8,2$: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8,2} \text{ mol.L}^{-1}$ (avec la calculatrice, on trouve : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$)
3. A la calculatrice : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = -\log(6,5 \cdot 10^{-4}) = 3,2$



L'ESSENTIEL

- Le pH est une grandeur **sans unité** qui dépend de la concentration en ions H_3O^+ présents en solution.
- $\boxed{\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]}$ avec $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol.L^{-1}
- $\boxed{[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}}$ en mol.L^{-1}



POUR ALLER PLUS LOIN

Le pH-mètre et son utilisation

Séquence expérimentale commentée sur la mesure du pH

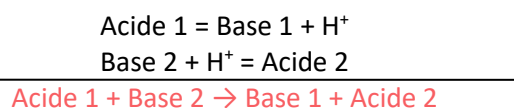
A voir sur youtube ou culturesciences, voici les liens pour s'y rendre :

Culture science : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/node/930>

YouTube: <https://www.youtube.com/watch?v=qnb7J5mqVAQ>

LE TEMPS DU BILAN

- Le chimiste Brønsted a défini les notions d'acide et de base :
 - Un acide est une espèce chimique capable de **libérer un ou plusieurs ion(s) hydrogène H^+** (proton).
 - Une base est une espèce chimique capable de **capturer un ou plusieurs ion(s) hydrogène H^+** (proton)
- Un **couple** acide-base est constitué d'un **acide et de sa base conjuguée**.
- Le passage d'un acide à sa base conjuguée et inversement s'effectue par transfert d'un proton H^+ . La demi-équation qui caractérise un couple noté AH/A^- s'écrit : $AH = A^- + H^+$
- Parmi les couples acide-base courants, on peut citer :
 - Couple acide carboxylique / ion carboxylate : $RCOOH_{(aq)} / RCOO^-_{(aq)}$
Exemple : acide éthanoïque / ion éthanoate : $CH_3COOH_{(aq)} / CH_3COO^-_{(aq)}$
 - Couple ion ammonium / amine : $RNH_3^+_{(aq)} / RNH_2_{(aq)}$
Exemple : ammonium / ammoniac : $NH_4^+_{(aq)} / NH_3_{(aq)}$
 - Couple acide carbonique / ion hydrogénocarbonate : $H_2CO_{3(aq)} / HCO_3^-_{(aq)}$
- L'eau est une **espèce amphotère** car elle est capable de se comporter comme un **acide dans un couple** et comme une **base dans un autre couple**.
- L'eau appartient à deux couples acide-base :
 - ✓ Elle est l'acide du couple eau / ion hydroxyde : $H_2O_{(l)} / OH^-_{(aq)}$
 - ✓ Elle est la base du couple ion oxonium / eau : $H_3O^+_{(aq)} / H_2O_{(l)}$
- Une réaction acide-base a lieu **entre un acide** d'un couple acide-base **et la base d'un autre couple**.
- L'équation de la réaction résulte de la somme des demi-équations associées à chaque couple :



- Le pH est une grandeur sans unité permettant la mesure de l'acidité d'une solution. Plus une solution contient d'ions oxonium H_3O^+ , plus elle est acide et plus son pH est faible.

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad \text{et} \quad [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

Avec $[H_3O^+]$ en mol.L^{-1}

Abordons maintenant une série d'exercices, afin de vérifier vos connaissances. Les exercices ont été classés dans un ordre d'approfondissement croissant. Les réponses aux exercices se trouvent en fin de manuel.

EXERCICE

01

QCM (Questions à Choix Multiples)

Dans les questions 1 à 4, trouver les deux propositions vraies et dans la question 5, trouvez la seule proposition vraie.

- Selon Brönsted, une base est une espèce chimique :
 - Capable de capter un électron.
 - Capable de capter un ion hydrogène.
 - Capable de céder un ion hydrogène.
 - Capable de réagir avec un acide d'un autre couple acide/base.
- Parmi les couples suivants, lesquels sont des couples acide/base ?
 - $I_{2(aq)}/I^-_{(aq)}$.
 - $H_2O_{(l)}/OH^-_{(aq)}$.
 - $HCO_3^-_{(aq)}/CO_3^{2-}_{(aq)}$.
 - $CH_3COOH_{(aq)}/CH_3OH_{(aq)}$.
- Une espèce amphotère :
 - Est forcément une molécule d'eau.
 - Peut être neutre ou porter une charge.
 - N'a pas de propriété acido-basique.
 - Peut jouer le rôle de base ou d'acide en fonction du couple auquel elle appartient.
- A propos du pH :
 - C'est une grandeur sans unité.
 - $pH = \log[H_3O^+]$
 - $pH = 10^{-[H_3O^+]}$
 - Si le pH d'une solution d'une solution aqueuse est égal 4, sa concentration en ions H_3O^+ est égale à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
- La réaction acide/base qui se produit entre l'acide du couple $NH_4^+_{(aq)}/NH_{3(aq)}$ et une des espèces du couple $H_2O_{(l)}/OH^-_{(aq)}$ s'écrit :
 - $NH_4^+_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow NH_{3(aq)} + OH^-_{(aq)}$
 - $NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow NH_4^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}$
 - $NH_4^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow NH_{3(aq)} + H_2O_{(l)}$
 - $NH_4^+_{(aq)} = NH_{3(aq)} + H^+$

EXERCICE

02

Complétez le tableau

Le tableau ci-dessous regroupe différents couples acide-base mais certaines données ont été effacées. Complétez les cases vides relatives aux couples acide-base et écrivez les demi-équations acido-basiques associées.

| Acide | Base conjuguée | Demi-équation |
|----------------------|------------------|---------------|
| $HS^-_{(aq)}$ | | = |
| | $H_2O_{(l)}$ | = |
| | $CH_3O^-_{(aq)}$ | = |
| $CH_3-NH_3^+_{(aq)}$ | | = |

| | | |
|---------------------------------------|-------------------------------|---|
| $\text{HCOOH}_{(\text{aq})}$ | | = |
| | $\text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$ | = |
| $\text{H}_3\text{PO}_4_{(\text{aq})}$ | | = |

EXERCICE

03

Répondez aux questions

On considère les espèces chimiques suivantes : F^- ; NH_4^+ ; H^- ; H_2S ; CH_3COO^- .

1. Donnez les définitions d'un acide et d'une base selon Brönsted.

.....

.....

.....

2. Parmi les espèces chimiques ci-dessus, listez celles qui sont des acides selon Brönsted.

.....

.....

3. Parmi les espèces chimiques ci-dessus, listez celles qui sont des bases selon Brönsted.

.....

.....

EXERCICE

04

1. Ecrivez ces deux couples acide-base.

.....

.....

2. Parmi les espèces chimiques présentes dans ces couples, quelle est l'espèce amphotère ? Justifiez.

.....

.....

EXERCICE

05

On considère la réaction acido-basique de l'acide éthanoïque avec l'eau.

1. Donnez la formule de Lewis de l'acide éthanoïque :

2. Ecrivez les deux couples mis en jeu dans la réaction.

3. Après avoir écrit les demi-équations associées à chaque couple acide-base, écrivez l'équation de la réaction acido-basique observée.

EXERCICE

06

L'ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$ appartient aux deux couples suivants :

- Couple 1 : $\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})$ ou ammonium/ammoniac
- Couple 2 : $\text{NH}_3(\text{aq})/\text{NH}_2^-(\text{aq})$ ou ammoniac/ion amidure

1. Dans le couple 1, l'ammonium est-il un acide ou une base ? Justifiez.

2. Ecrivez la demi-équation acido-basique associée au couple 1.

3. Ecrivez la demi-équation acido-basique associée au couple 2.

4. Comme l'ammoniac, l'éthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(\text{aq})$ est une base. Quelle est la formule de l'ion éthylammonium ?

5. Ecrivez les deux demi-équations acido-basiques mises en jeu dans la réaction entre l'éthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2(\text{aq})$ et l'acide éthanoïque dilué $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ ainsi que l'équation de la transformation acido-basique.

EXERCICE

07

On mélange une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$) de concentration égale à $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (solution 1) à une solution d'hypochlorite de sodium ($\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{ClO}^-(\text{aq})$) (solution 2). Une transformation acide-base se produit.

1. Déterminez le pH de la solution 1.

.....

2. Ecrivez les deux couples acide-base mis en jeu dans la transformation observée.

.....

.....

3. Après avoir écrit les demi-équations associées aux couples acide-base, écrire l'équation de la réaction acido-basique observée.

.....

.....

.....

.....

EXERCICE

08

On prépare 50 mL d'une solution aqueuse d'indicateur coloré par dissolution de 4,4 mg de sa forme acide (notée HIn) dans l'eau. Lors de sa dissolution, HIn réagit avec l'eau par une réaction acide-base. Le pH de la solution ainsi formée est égal à 4,5. La masse molaire de HIn est de $315,3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Déterminez la concentration en indicateur coloré de la solution formée.

.....

.....

.....

2. Déterminez la concentration en ions H_3O^+ dans la solution.

.....

3. Ecrivez l'équation de la réaction acide-base qui se produit entre HIn et l'eau.

.....

.....

.....



L'acide chlorhydrique est un détartrant puissant pouvant être utilisé pour détartrer les sanitaires. Dans l'industrie, on l'utilise pour décaper des métaux. Sur l'étiquette des flacons, le pictogramme signale un danger. En effet, cet acide est particulièrement corrosif. Il doit donc être manipulé avec grande précaution

L'acide citrique, quant à lui, est un acide naturellement contenu dans le citron et totalement inoffensif même s'il est concentré.

Par conséquent, deux acides différents de même concentration peuvent clairement avoir des propriétés différentes. On dit que l'un est plus fort que l'autre. Il en est de même pour les bases.

Au cours de ce chapitre, nous étudierons la réaction d'acides et de bases avec l'eau. Ceci nous permettra de les différencier et de les classer en termes de force. Nous introduirons notamment la notion de constante d'acidité qui caractérise un couple acide-base. Pour terminer, nous étudierons les diagrammes de prédominance et de distribution d'un couple acide-base qui nous permettront de comprendre les propriétés particulières que possède une solution dite « tampon ».

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Relier le caractère non total d'une transformation à la présence, à l'état final du système, de tous les réactifs et de tous les produits.
- Déterminer un taux d'avancement final à partir de données sur la composition de l'état final et le relier au caractère total ou non total de la transformation.
- Prévoir la composition finale d'une solution aqueuse de concentration donnée en acide fort ou faible apporté.
- Associer le caractère fort d'un acide (d'une base) à la transformation quasi-totale de cet acide (cette base) avec l'eau.
- Citer des solutions aqueuses d'acides ou de bases courantes et les formules des espèces dissoutes associées : acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, $\text{Cl}^-(\text{aq})$), acide nitrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$, $\text{NO}_3^-(\text{aq})$), acide éthanoïque ($\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$), soude ($\text{Na}^+(\text{aq})$, $\text{OH}^-(\text{aq})$), ammoniac ($\text{NH}_3(\text{aq})$).
- Associer K_A et K_e aux équations de réactions correspondantes.
- Estimer la valeur de la constante d'acidité d'un couple acide-base à l'aide d'une mesure de pH.
- Comparer la force de différents acides ou de différentes bases dans l'eau.
- Mesurer le pH de solutions d'acide ou de base de concentration donnée pour en déduire le caractère fort ou faible de l'acide ou de la base.
- Représenter le diagramme de prédominance d'un couple acide-base.
- Exploiter un diagramme de prédominance ou de distribution.
- Justifier le choix d'un indicateur coloré lors d'un titrage.
- Citer les propriétés d'une solution tampon.
- Capacité numérique : déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, le taux d'avancement final d'une transformation, modélisée par la réaction d'un acide sur l'eau.
- Capacité numérique : tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un couple acide-base de pK_A donné.
- Capacité mathématique : résoudre une équation du second degré.

Q PRÉ-REQUIS

- Concentration et quantité de matière
- Caractère total ou non total d'une transformation
- Tableau d'avancement : avancement final et avancement maximal



Première approche

Étudier des documents

Les limites de pH sanguin compatibles avec la vie sont assez étroites, allant d'environ 7 à 7,8. Le sang peut être maintenu dans ces limites de pH grâce à des systèmes efficaces appelés « systèmes tampons » et des mécanismes permettant une élimination des protons et acides produits. Le $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, tout comme les ions H^+ de l'activité métabolique, va intervenir largement dans le contrôle du pH du sang.

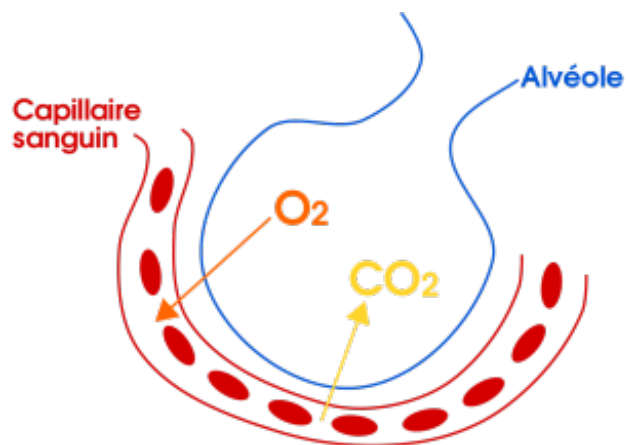
Le contrôle corporel du pH sanguin est un exemple d'homéostasie, capacité d'un organisme à neutraliser les changements environnementaux par des réponses physiologiques.

Il y a deux systèmes tampons qui aident à maintenir le pH sanguin relativement constant : l'un implique le couple $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$ [...]. La concentration en dioxyde de carbone dissous peut être contrôlée par la respiration : lors de l'expiration, le système s'appauvrit en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, donc le pH sanguin s'élève. Inversement, l'inspiration augmente la concentration du sang en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ et baisse son pH.

Les reins jouent également un rôle dans le contrôle de la concentration en ions oxonium. En effet, l'ammoniac NH_3 formé par la libération d'azote à partir de certains acides aminés se combine avec l'excès d'ions oxonium : l'ion ammonium NH_4^+ formé est évacué par l'urine.

D'après Peter Williams Atkins, Julio de Paula, Chimie Physique pour les Sciences de la vie, 3^{ème} édition, De Boeck Supérieur, 2008, Bruxelles

L'élimination du CO_2 en excès par voie respiratoire est particulièrement intéressante à considérer. La respiration est un élément important du contrôle de l'équilibre acide-base du sang. Elle peut aussi en être un élément perturbateur. En effet, une hyperventilation va entraîner un rejet de CO_2 important et donc une augmentation de pH sanguin appelé alcalose. A l'inverse, une hypoventilation entraînera une acidose.



1. Au cours des étapes de la respiration, comment le pH sanguin évolue-t-il ?

2. Quelle est l'espèce chimique responsable des variations de pH sanguin lors de la respiration ?

3. L'espèce chimique responsable des variations de pH sanguin est-elle une espèce acide ou basique ?

4. Ecrivez l'équation de la réaction entre le dioxyde de carbone dissous (CO_2 , H_2O) et l'eau.

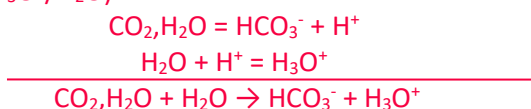
5. Que peut-on dire du sens de cette réaction ?

6. Cette réaction est-elle totale ?

7. Ecrivez l'équation de la réaction observée au niveau des reins.

8. Comment varie le pH sanguin suite à la réaction observée au niveau des reins ?

1. Au cours de l'**expiration**, le **pH sanguin augmente**. Inversement, au cours de l'**inspiration**, le pH sanguin **diminue**.
2. La **variation de la quantité de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$** est responsable des variations de pH sanguin observées lors de la respiration.
3. Au cours de l'expiration par exemple, le système s'appauvrit en $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ et le **pH sanguin augmente**. $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ est donc une **espèce acide**.
4. Le CO_2 dissous appartient au couple $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$. Le $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$ étant un acide, il réagit avec l'eau jouant le rôle de base (couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$)



5. La réaction peut s'effectuer dans les deux sens. Lors de l'expiration, elle s'effectue de gauche à droite et lors de l'inspiration, elle s'effectue en sens inverse.
6. Lors de l'inspiration, des ions HCO_3^- disparaissent mais pas en totalité car la concentration en ces ions dans le sang n'est jamais nulle. **La réaction n'est pas totale** : elle correspond à un **équilibre** entre les différentes espèces chimiques impliquées. On remplacera donc « \rightarrow » par « \rightleftharpoons » dans l'équation de réaction :



7. Au niveau des reins, les couples impliqués sont $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$.



8. L'ammoniac réagit avec les ions H_3O^+ . Les ions NH_4^+ sont évacués par les urines et les ions H_3O^+ disparaissent. Il y a donc diminution de l'acidité du sang : le **pH sanguin augmente**.



FORCE DES ACIDES ET DES BASES

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

- Pour obtenir une solution aqueuse acide (ou basique), il faut mettre en solution l'espèce chimique acide (ou basique) dans l'eau.
- L'eau est le solvant et l'espèce chimique acide (ou basique) est le soluté.
 - Lors de cette mise en solution, une transformation acido-basique se produit entre le couple acide-base relatif au soluté et le couple acide-base relatif à l'eau.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

Nous avons vu dans le chapitre 1 qu'une transformation acido-basique correspondait à la réaction entre l'acide d'un couple acide-base et la base d'un second couple.

1. Si le soluté est une espèce chimique acide, quel est le couple de l'eau mis en jeu dans la transformation ?

.....

.....

2. Si le soluté est une espèce chimique basique, quel est le couple de l'eau mis en jeu dans la transformation ?

.....

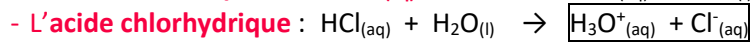
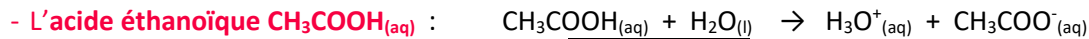
.....

1. Le soluté est un acide. L'eau intervient donc en tant que base. Le couple de l'eau mis en jeu est : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.
2. Le soluté est une base. L'eau intervient donc en tant qu'acide. Le couple de l'eau mis en jeu est : $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{OH}^-(\text{aq})$

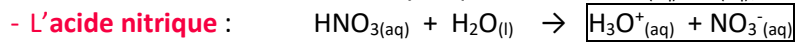
➤ Formation d'une solution acide :

- Le soluté est un acide. L'eau intervient donc **en tant que base**.
- Le couple de l'eau mis en jeu est : $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.
- Si l'on note AH le soluté acide, l'équation de la mise en solution est : $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

• Exemples :



⇒ La solution d'acide chlorhydrique s'écrit $(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}, \text{Cl}^-_{(\text{aq})})$

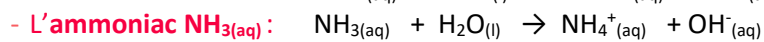
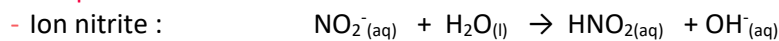


⇒ La solution d'acide nitrique s'écrit $(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}, \text{NO}_3^-_{(\text{aq})})$

➤ Formation d'une solution basique :

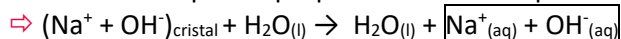
- Le soluté est une base. L'eau intervient donc **en tant qu'acide**.
- Le couple de l'eau mis en jeu est : $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{OH}^-_{(\text{aq})}$
- Si l'on note A⁻ le soluté basique, l'équation de la mise en solution est : $\text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{AH}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$
Si l'on note B le soluté basique, l'équation de la mise en solution est : $\text{B}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{BH}^+_{(\text{aq})} + \text{OH}^-_{(\text{aq})}$

• Exemples :



- La soude ou hydroxyde de sodium : avant la mise en solution, l'hydroxyde de sodium $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ est un cristal ionique, soit un solide constitué d'ions Na^+ et OH^- . Ainsi : $\text{NaOH}_{(\text{s})} = (\text{Na}^+ + \text{OH}^-)_{\text{cristal}}$

Les ions Na^+ n'ont pas de propriétés acido-basiques : ils se retrouvent inchangés en fin de réaction.



⇒ La solution de soude ou d'hydroxyde de sodium s'écrit $(\text{Na}^+_{(\text{aq})}, \text{OH}^-_{(\text{aq})})$



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

L'acide sulfurique est un diacide qui se présente sous forme liquide (H_2SO_4).

1. Ecrivez l'équation de la transformation acide-base qui a lieu lors de la formation d'une solution d'acide sulfurique.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

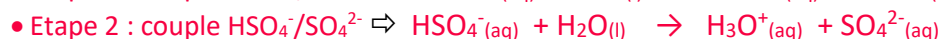
.....

.....

2. En déduire la formule des espèces dissoutes associées à une solution d'acide sulfurique.

.....

1. L'acide sulfurique étant un diacide, celui-ci est capable de réagir deux fois avec l'eau en 2 étapes successives. Deux molécules d'eau seront donc nécessaires pour une molécule H_2SO_4 et il se formera alors deux ions H_3O^+ .



La somme des deux équations donne l'équation globale de la transformation (on additionne tout ce qu'il y a à gauche et à droite des flèches) :



Les ions $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$ s'éliminent car ils sont de part et d'autre de la flèche.

L'équation de la transformation s'écrit donc : $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

2. La solution d'acide sulfurique a pour formule $(2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}))$



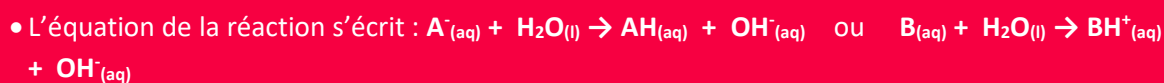
L'ESSENTIEL

➤ La formation d'une solution aqueuse d'acide correspond à la réaction d'un acide avec l'eau.



• Si $\text{AH}(\text{aq})$ est un soluté constitué d'ions, la solution formée s'écrit $(\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{A}^-(\text{aq}))$.

➤ La formation d'une solution aqueuse de base correspond à la réaction d'une base avec l'eau.



• Si $\text{B}(\text{aq})$ est un soluté constitué d'ions, la solution formée s'écrit $(\text{BH}^+(\text{aq}), \text{OH}^-(\text{aq}))$.

02

FORCE DES ACIDES ET DES BASES

Avancement final et avancement maximal d'une transformation

➤ L'avancement d'une transformation est une grandeur, notée x , qui s'exprime en **mol**.

➤ L'**avancement final** d'une transformation (x_f) est l'avancement **réellement atteint** à la fin de la transformation. Il se déduit d'une mesure expérimentale effectuée sur le milieu réactionnel à l'état final.

➤ L'**avancement maximal** d'une transformation (x_{max}) est l'avancement atteint en supposant que la transformation est **totale**. Il se calcule à partir des quantités initiales en réactifs et de l'utilisation d'un tableau d'avancement.

• Dans le cas d'une transformation **totale** : $x_f = x_{\text{max}}$.

• Dans le cas d'une transformation **non totale ou limitée** : $x_f < x_{\text{max}}$.

➤ Le taux d'avancement final d'une réaction (τ) correspond au rapport entre l'avancement final et

l'avancement maximal : $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$ (sans unité).

• Dans le cas d'une transformation **totale** : $\tau = 1$.

• Dans le cas d'une transformation **non totale** : $\tau < 1$.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

A l'aide d'un pH-mètre, on mesure le pH d'une solution aqueuse chlorhydrique (solution 1) et d'acide lactique (solution 2). Ces solutions ont été préparées de telle sorte que la concentration apportée en chacun des acides soit $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume des solutions est $V = 50 \text{ mL}$. On notera AH l'acide et A^- la base conjuguée. Le pH de la solution 1 est égal à 2,0 et celui de la solution 2 est égal à 3,0

1. Ecrivez l'équation de la transformation acide-base relative à la formation des solutions.

2. Calculez la quantité de matière en acide AH introduite initialement.

.....

3. En considérant que les réactions sont totales, en déduire la quantité de matière en ions H_3O^+ qui devrait être théoriquement formée.

.....

.....

.....

4. Déterminez la relation entre le pH et la concentration réelle en ions H_3O^+ dans chaque solution $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{réel}}$.

.....

5. Pour chaque solution formée, déterminer l'avancement final (réel) de la réaction puis le comparez à l'avancement maximal.

.....

.....

.....

.....

6. Déterminez le taux d'avancement final de chaque transformation.

.....

.....

Dressons le tableau d'avancement de la transformation d'un acide AH dans l'eau :

| 1. | | $\text{AH}_{(\text{aq})}$ | + | $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ | \rightarrow | $\text{A}^-_{(\text{aq})}$ | + | $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ |
|--------------------|------------------|----------------------------|---|-----------------------------------|---------------|----------------------------|---|--------------------------------------|
| | | Quantités de matière (mol) | | | | | | |
| | Avancement (mol) | | | | | | | |
| Etat initial | 0 | n_0 | | Excès (solvant) | | 0 | | 0 |
| Etat intermédiaire | x | $n_0 - x$ | | Excès (solvant) | | x | | x |
| Etat final | x_f | $n_0 - x_f$ | | Excès (solvant) | | x_f | | x_f |

2. A l'état initial : $n(\text{AH})_0 = n_0 = C.V = 1,0.10^{-2} \times 50.10^{-3} = \mathbf{5,0.10^{-4} \text{ mol}}$

3. La quantité de matière en ions H_3O^+ qui devrait être théoriquement formée est égale à l'avancement maximal x_{max} .

\rightarrow **Calcul de l'avancement maximal** : le réactif limitant est l'acide $\text{AH}_{(\text{aq})}$ car l'eau est introduite en excès. Donc théoriquement, à l'état final : $n(\text{AH})_{\text{final}} = n_0 - x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = n_0 = \mathbf{5,0.10^{-4} \text{ mol}}$

4. Par définition : $[H_3O^+]_{réel} = 10^{-pH}$

5. En réalité, l'avancement atteint est l'avancement final x_f . Il correspond à une concentration en ions

$$H_3O^+_{(aq)} \text{ telle que : } [H_3O^+]_{réel} = \frac{n(H_3O^+)_f}{V} = \frac{x_f}{V}$$

$$\text{De plus : } [H_3O^+]_{réel} = 10^{-pH} \Leftrightarrow [H_3O^+]_{réel} = 10^{-pH} = \frac{n(H_3O^+)_f}{V} = \frac{x_f}{V} \Leftrightarrow x_f = [H_3O^+]_{réel} \cdot V = 10^{-pH} \cdot V$$

$$\rightarrow \text{Pour la solution 1 : } x_{f1} = 10^{-2,0} \times 50 \cdot 10^{-3} = \mathbf{5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} = x_{max}$$

$$\rightarrow \text{Pour la solution 2 : } x_{f2} = 10^{-3,0} \times 50 \cdot 10^{-3} = \mathbf{5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}} < x_{max}$$

6.

$$\rightarrow \text{Pour la solution 1 : } x_{f1} = x_{max} \text{ donc } \tau = 1 = \mathbf{100 \%}$$

$$\rightarrow \text{Pour la solution 2 : } \tau = x_{f2}/x_{max} = 5,0 \cdot 10^{-5} / 5,0 \cdot 10^{-4} = 0,10 = \mathbf{10 \%}$$

➤ Lors de la mise en solution d'un acide (ou d'une base), la transformation peut être totale ou non totale selon le type d'acide (ou de base).

➤ Lors d'une transformation non totale (ou limitée), le système est capable **d'évoluer dans les deux sens simultanément**. Dans l'équation de la réaction, la flèche « \rightarrow » est remplacée par la double flèche « \rightleftharpoons ».



- Lorsque les quantités de matière des réactifs et produits n'évoluent plus, le système a atteint l'état final. On dit qu'il est **à l'équilibre chimique**.
- A l'état final, **les réactifs et les produits coexistent**.
- Le tableau d'avancement à l'état final permet de déterminer la composition du système à l'état final.

Dans l'exemple de l'acide lactique, le système à l'état final se compose de $x_f = 5,0 \cdot 10^{-5}$ mol d'ions lactate A^- ;
 $x_f = 5,0 \cdot 10^{-5}$ mol d'ions H_3O^+ ; $n_0 - x_f = 5,0 \cdot 10^{-4} - 5,0 \cdot 10^{-5} = 4,5 \cdot 10^{-4}$ mol d'acide lactique AH ; eau en excès.

➤ Un équilibre est caractérisé par une **constante d'équilibre** K . Sa valeur est liée à la composition du système à l'équilibre. Dans le cas d'espèces chimiques en solution, K dépend des **concentrations à l'équilibre**.



L'ESSENTIEL

➤ L'**avancement final** d'une transformation (x_f) est l'avancement **réellement atteint** à la fin de la transformation, alors que l'**avancement maximal** (x_{max}) est l'avancement atteint en supposant que la transformation est **totale**.

- Dans le cas d'une transformation **totale** : $x_f = x_{max}$.
- Dans le cas d'une transformation **non totale ou limitée** : $x_f < x_{max}$.

➤ Le taux d'avancement final d'une réaction τ est : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$ (τ sans unité ; x_f et x_{max} en mol)

➤ Dans une réaction non totale ou limitée, la réaction se produit dans les deux sens simultanément et le système évolue jusqu'à atteindre un **état d'équilibre**. A l'état final, des produits se sont formés et des réactifs sont encore présents.

- La composition du système se déduit de l'analyse du tableau d'avancement de la transformation.
- On associe, à tout équilibre, une constante notée K appelée **constante d'équilibre**. Celle-ci est en lien avec la composition du système à l'équilibre.

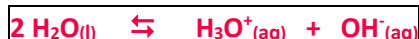


RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

L'eau ultrapure est principalement utilisée dans l'industrie pharmaceutique et électronique. Pour l'obtenir, on élimine les sels minéraux, les composés organiques et les micro-organismes présents dans l'eau. Si on mesure la conductivité de l'eau ultrapure, on obtient une valeur non nulle. Ceci signifie que l'eau ultrapure conduit le courant électrique et qu'elle contient donc des ions.

- A partir des couples acide-base de l'eau et en supposant que l'eau peut réagir avec elle-même, identifier les ions contenus dans l'eau ultrapure.

L'eau étant à la fois acide et base, elle réagit avec elle-même selon une transformation acide-base appelée **autoprotolyse de l'eau**.



- La réaction d'autoprotolyse de l'eau est très limitée et conduit à un **équilibre**.
- L'eau pure contient des ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ et hydroxyde $\text{OH}^-_{(aq)}$ en quantités égales.

- La constante d'équilibre associée à l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau est appelée **produit ionique de l'eau K_e** .

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [\text{OH}^-_{(aq)}]_{\text{éq}}$$

- K_e correspond au produit des concentrations en ions $\text{OH}^-_{(aq)}$ et $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ à l'équilibre ou état final (noté éq).
- La valeur de K_e ne dépend que de la température. Sauf indication contraire, nous nous placerons à **25°C**.
- K_e est une grandeur sans unité.

La réaction d'autoprotolyse de l'eau a lieu dans toutes les solutions aqueuses car elles contiennent des molécules d'eau. A 25°C et pour toute solution aqueuse : $K_e = 10^{-14}$.

- On utilise également le pK_e : **$pK_e = -\log(K_e) = 14$**
- $K_e = 10^{-pK_e}$

Le produit ionique de l'eau K_e permet de calculer la concentration en ions $\text{OH}^-_{(aq)}$ présents dans une solution connaissant la concentration en ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ ou le pH, et inversement.

$$\bullet [\text{OH}^-_{(aq)}]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{\text{éq}}} \quad \text{ou} \quad [\text{OH}^-_{(aq)}]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} = \frac{10^{-pK_e}}{10^{-\text{pH}}} \Rightarrow [\text{OH}^-_{(aq)}]_{\text{éq}} = 10^{\text{pH} - pK_e}$$

$$\bullet [\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[\text{OH}^-_{(aq)}]_{\text{éq}}}$$

$$\bullet \text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]_{\text{éq}}) = -\log\left(\frac{K_e}{[\text{OH}^-_{(aq)}]_{\text{éq}}}\right) = -(\log(K_e) - \log([\text{OH}^-_{(aq)}]_{\text{éq}})) \Rightarrow \text{pH} = pK_e +$$

$$\log([\text{OH}^-_{(aq)}]_{\text{éq}})$$



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

1. Déterminez les concentrations en ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ présents dans l'eau pure à l'équilibre à 25°C. En déduire son pH.

2. Déterminez les concentrations en ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ et $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ à l'équilibre dans une solution d'hydroxyde de sodium à 25°C, de concentration $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en soluté apporté NaOH. En déduire son pH.



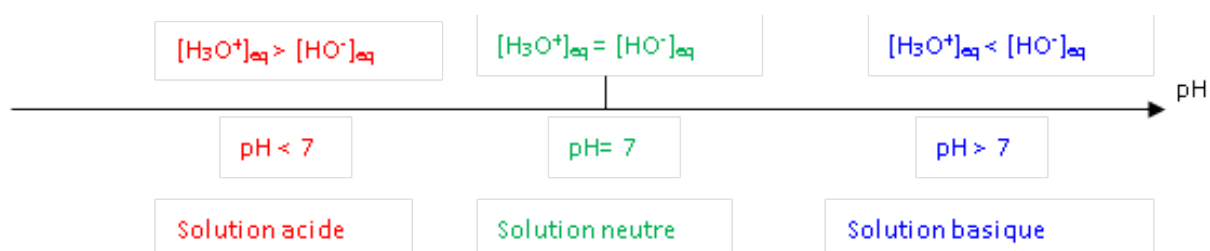
L'ESSENTIEL

- La réaction d'autoprotolyse de l'eau est transformation acide-base équilibrée dont l'équation de réaction s'écrit : $2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$.
- La constante d'équilibre associée à l'autoprotolyse de l'eau s'appelle le **produit ionique de l'eau**, noté K_e . Il relie les concentrations des ions $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ présents à l'équilibre.
 - Pour toute solution aqueuse à 25°C : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} \cdot [\text{OH}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = 10^{-14}$.
 - On définit le $\text{p}K_e$ qui est tel que : $\text{p}K_e = -\log(K_e) = 14$ à 25°C.
- Dans l'eau pure à 25°C : $[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = [\text{OH}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\text{pH} = 7$.



FORCE DES ACIDES ET DES BASES

Echelle de pH à 25°C





L'ESSENTIEL

➤ A 25°C, l'échelle de pH s'étale de 0 à 14.

Une solution aqueuse est acide si $[H_3O^+]_{(aq)}]_{\text{éq}} > [OH^-]_{(aq)}]_{\text{éq}}$. Son pH est alors **inférieur à 7**.

- Une solution aqueuse est neutre si $[H_3O^+]_{(aq)}]_{\text{éq}} = [OH^-]_{(aq)}]_{\text{éq}}$. Son pH est alors **égal à 7**.

- Une solution aqueuse est basique si $[H_3O^+]_{(aq)}]_{\text{éq}} < [OH^-]_{(aq)}]_{\text{éq}}$. Son pH est alors **supérieur à 7**.

05

FORCE DES ACIDES ET DES BASES Constantes d'acidité

Soit la transformation d'un acide (AH) avec l'eau à 25°C : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

➤ La constante d'équilibre de cette transformation est appelée **constante d'acidité du couple acide-base** $AH_{(aq)}/A^-_{(aq)}$. Elle est notée K_A .

➤ L'expression de la constante d'acidité du couple $AH_{(aq)}/A^-_{(aq)}$ est : $K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}} \cdot [H_2O]_{\text{(éq)}}}$

L'eau étant le solvant, elle n'apparaît pas dans l'expression de K_A et on prendra sa concentration **égale à 1**.

$$\text{Ainsi : } K_A = \frac{[A^-]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$$

- Chaque couple acide-base possède sa propre constante d'acidité.
- K_A ne dépend que de la température et de la nature du couple acide-base.
- Les valeurs de concentrations dans l'expression de K_A seront prises en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

➤ On définit également le pK_A qui est tel que : $pK_A = -\log(K_A)$ ou $K_A = 10^{-pK_A}$

Exemples : $pK_A(CH_3COOH_{(aq)}/CH_3COO^-_{(aq)}) = 4,8$; $pK_A(NH_4^+_{(aq)}/NH_3(aq)) = 9,2$



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

L'eau appartient aux couples acide-base : $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(l)}$ et $H_2O_{(l)}/OH^-_{(aq)}$.

Pour chaque couple de l'eau, écrire l'équation de la réaction de l'acide du couple avec l'eau. En déduire les expressions et valeurs des constantes d'acidité, puis des pK_A .

CORRECTION

• **Couple $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$:** $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

$$\Rightarrow K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}(\text{l})]_{\text{éq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}} \times 1}{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}}} = 1 \quad \text{et} \quad \text{p}K_A = -\log(1) = \underline{0}$$

• **Couple $\text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{OH}^-(\text{aq})$:** $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

$$\Rightarrow K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{OH}^-(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{H}_2\text{O}(\text{l})]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{OH}^-(\text{aq})]_{\text{éq}}}{1} = K_e = 10^{-14} \quad \text{et} \quad \text{p}K_A = -\log(10^{-14}) = \underline{14}$$



L'ESSENTIEL

➤ Chaque couple acide-base est caractérisé par une **constante d'acidité**, notée K_A , dont la valeur est définie dans les tables à 25°C.

➤ La constante d'acidité correspond à la **constante d'équilibre** de la réaction acide-base correspondant à la **dissociation de l'acide dans l'eau** : $\text{AH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

• Son expression est :
$$K_A = \frac{[\text{A}^-(\text{aq})]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{AH}(\text{aq})]_{\text{éq}}}$$

➤ On définit le $\text{p}K_A$: $\text{p}K_A = -\log(K_A)$

• L'échelle des $\text{p}K_A$ en solution aqueuse s'étale de **0 à 14**.



FORCE DES ACIDES ET DES BASES

Comparaison des acides et des bases de même concentration

Un acide ou une base est d'autant **plus fort** que le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est **grand**.

Dans un paragraphe précédent, nous avons vu qu'à partir de la mesure du pH d'une solution acide (ou basique), il était possible de déterminer l'avancement final de la réaction.

| | Dissociation d'un acide Protonation d'une base | $\text{AH}(\text{aq})$ $\text{B}(\text{aq})$ | + | $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | \rightleftharpoons \rightleftharpoons | $\text{A}^-(\text{aq})$ $\text{BH}^+(\text{aq})$ | + | $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ $\text{HO}^-(\text{aq})$ |
|--------------|---|---|---|--|--|---|---|---|
| | Avancement (mol) | Quantités de matière (mol) | | | | | | |
| Etat initial | 0 | n_0 | | Excès (solvant) | | 0 | | 0 |
| Etat final | x_f | $n_0 - x_f$ | | Excès (solvant) | | x_f | | x_f |

Rappel : si C est la concentration initiale en soluté acide (ou base) apporté et V est le volume de la solution :

$$x_{\text{max}} = n_0 = C \cdot V$$



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

Estimons K_A à partir de la mesure du pH

• **Pour un acide :** $x_f = n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \cdot V = 10^{-\text{pH}} \cdot V$

La constante d'acidité est relative à l'équilibre : $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

$$\Rightarrow K_A = \frac{[\text{A}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{AH}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}} = \frac{\frac{n(\text{A}^-_{(\text{aq})})_{\text{éq}}}{V} \cdot \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})})_{\text{éq}}}{V}}{\frac{n(\text{AH}_{(\text{aq})})_{\text{éq}}}{V}} = \frac{n(\text{A}^-_{(\text{aq})})_{\text{éq}} \cdot n(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})})_{\text{éq}}}{n(\text{AH}_{(\text{aq})})_{\text{éq}} \cdot V}$$

D'après le tableau d'avancement : $n(\text{A}^-_{(\text{aq})})_{\text{éq}} = x_f$; $n(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})})_{\text{éq}} = x_f$; $n(\text{AH}_{(\text{aq})}) = n_0 - x_f = C \cdot V - x_f$

$$\Rightarrow K_A = \frac{x_f \cdot x_f}{(C \cdot V - x_f) \cdot V} = \frac{x_f^2}{(C \cdot V - x_f) \cdot V}$$

• **Pour une base :** $x_f = n(\text{OH}^-)_{\text{éq}} = [\text{OH}^-]_{\text{éq}} \cdot V = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}} \cdot V = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} \cdot \frac{10^{-\text{pK}_e}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_e} \cdot V$

La constante d'acidité est relative à l'équilibre : $\text{BH}^+_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons \text{B}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$

$$\Rightarrow K_A = \frac{[\text{B}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}}{[\text{BH}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}} = \frac{\frac{n(\text{B}_{(\text{aq})})_{\text{éq}}}{V} \times 10^{-\text{pH}}}{\frac{n(\text{BH}^+_{(\text{aq})})_{\text{éq}}}{V}} = \frac{n(\text{B}_{(\text{aq})})_{\text{éq}} \times 10^{-\text{pH}}}{n(\text{BH}^+_{(\text{aq})})_{\text{éq}}}$$

D'après le tableau d'avancement : $n(\text{BH}^+_{(\text{aq})})_{\text{éq}} = x_f$; $n(\text{OH}^-_{(\text{aq})})_{\text{éq}} = x_f$; $n(\text{B}_{(\text{aq})}) = n_0 - x_f = C \cdot V - x_f$

$$\Rightarrow K_A = \frac{(C \cdot V - x_f) \cdot 10^{-\text{pH}}}{x_f}$$

Après avoir étalonné un pH-mètre, nous avons mesuré le pH de différentes solutions d'acides et de bases de natures différentes et de même concentration ($C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 50,0 \text{ mL}$).

| Acides | pH mesuré | Bases | pH mesuré |
|---|-----------|---|-----------|
| Acide nitrique HNO_3 | 2,0 | Hydroxyde de sodium NaOH | 12,0 |
| Acide méthanoïque HCOOH | 2,9 | Méthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ | 11,3 |
| Acide éthanoïque CH_3COOH | 3,4 | Ammoniac NH_3 | 10,6 |

Pour chaque solution, remplir les cases laissées vides dans les tableaux ci-dessous dans lesquels figurent l'avancement final de la réaction, le taux d'avancement, la constante d'acidité et le pK_A relatifs à chaque couple. Pour le calcul de K_A , utiliser les relations encadrées ci-dessus.

| Acides | Acide nitrique HNO_3 | Acide méthanoïque HCOOH | Acide éthanoïque CH_3COOH |
|---------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|---|
| pH mesuré | 2,0 | 2,9 | 3,4 |
| $x_f = 10^{-\text{pH}} \cdot V$ (mol) | | | |
| $\tau = x_f / x_{\text{max}}$ | | | |
| K_A | | | |
| $\text{pK}_A = -\log(K_A)$ | | | |

Handwritten notes area with horizontal dashed lines.

| Bases | Hydroxyde de sodium NaOH | Méthylamine C ₂ H ₅ NH ₂ | Ammoniac NH ₃ |
|--|--------------------------|---|--------------------------|
| pH mesuré | 12,0 | 11,3 | 10,6 |
| $x_f = 10^{pH - pK_e.V} \text{ (mol)}$ | | | |
| $\tau = x_f / x_{max}$ | | | |
| K_A | | | |
| $pK_A = -\log(K_A)$ | | | |

Handwritten notes area with horizontal dashed lines.

Cas des acides : $x_{\max} = n_0 = C.V = 1,0.10^{-2} \times 50,0.10^{-3} = 5,0.10^{-4} \text{ mol}$; $K_A = \frac{x_f^2}{(C.V - x_f).V}$

| Acides | pH mesuré | $x_f = 10^{-\text{pH}}.V$ (mol) | $\tau = x_f/x_{\max}$ | K_A | $\text{p}K_A = -\log(K_A)$ |
|--|-----------|---|-----------------------|---------------|----------------------------|
| Acide nitrique HNO_3 | 2,0 | $10^{-2,0} \times 50,0.10^{-3} = 5,0.10^{-4}$ | 100 % | / (infini) | 0 (min) |
| Acide méthanoïque HCOOH | 2,9 | $10^{-2,9} \times 50,0.10^{-3} = 6,3.10^{-5}$ | 12,6 % | $1,8.10^{-4}$ | 3,7 |
| Acide éthanoïque CH_3COOH | 3,4 | $10^{-3,4} \times 50,0.10^{-3} = 2,0.10^{-5}$ | 4,0 % | $1,7.10^{-5}$ | 4,8 |

A température et concentration égales, plus la constante d'acidité K_A d'un couple acide-base est **grande**, **plus l'acide est dissocié** dans l'eau et donc plus le **pH est faible**.

Plus la constante d'acidité K_A d'un couple acide-base est **grande**, plus son **p K_A est petit** et plus l'acide est **fort**.

⇒ Dans notre exemple, $\text{p}K_A(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) < \text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$ donc l'acide méthanoïque est un acide plus fort que l'acide éthanoïque.

Les acides qui se **dissocient totalement** dans l'eau sont des **acides forts**. Les autres sont des **acides faibles**.

• Dans l'eau, l'acide le plus fort est H_3O^+ . Le $\text{p}K_A$ associé est égal à 0.

• Pour les acides forts de concentration en soluté apporté C, $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = -\log(\text{C})}$

⇒ Dans notre exemple, l'acide nitrique est un acide fort. Sa dissociation en ions dans l'eau est totale.

Cas des bases : $x_{\max} = n_0 = C.V = 1,0.10^{-2} \times 50,0.10^{-3} = 5,0.10^{-4} \text{ mol}$; $K_A = \frac{(C.V - x_f).10^{-\text{pH}}}{x_f}$

| Acides | pH mesuré | $x_f = 10^{\text{pH}-\text{p}K_e}.V$ (mol) | $\tau = x_f/x_{\max}$ | K_A | $\text{p}K_A = -\log(K_A)$ |
|---|-----------|--|-----------------------|----------------|----------------------------|
| Hydroxyde de sodium NaOH | 12,0 | $10^{12,0-14} \times 50,0.10^{-3} = 5,0.10^{-4}$ | 100 % | 0 | 14 (max) |
| Méthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ | 11,3 | $10^{11,3-14} \times 50,0.10^{-3} = 1,0.10^{-4}$ | 20,0 % | $2,0.10^{-11}$ | 10,7 |
| Ammoniac NH_3 | 10,6 | $10^{10,6-14} \times 50,0.10^{-3} = 2,0.10^{-5}$ | 4,0 % | $6,1.10^{-10}$ | 9,2 |

A température et concentration égales, plus la constante d'acidité K_A d'un couple acide-base est **petite**, **plus la base est protonée** dans l'eau et donc plus le **pH est grand**.

Plus la constante d'acidité K_A d'un couple acide-base est **petite**, plus son **p K_A est grand** et plus la base est **forte**.

⇒ Dans notre exemple :

• $\text{p}K_A(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) > \text{p}K_A(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)$ donc la méthylamine est une base plus forte que l'ammoniac.

• $\text{p}K_A(\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-) < \text{p}K_A(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-)$ donc l'ion méthanoate HCOO^- est une base moins forte que l'ion éthanoate CH_3COO^- .

Les bases qui se **dissocient totalement** dans l'eau sont des **bases fortes**. Les autres sont des **bases faibles**.

• Dans l'eau, la base la plus forte est OH^- . Le $\text{p}K_A$ associé est égal à 14.

• Une base est d'autant plus faible que son acide conjugué est fort.

• Pour les bases fortes de concentration en soluté apporté C : $[\text{OH}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} = \text{C}$ et $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}$.

• Soit $\text{pH} = -\log(K_e/[\text{OH}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}) = -\log(K_e) + \log[\text{OH}^-_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = \text{p}K_e + \log(\text{C})}$

⇒ Dans notre exemple, l'hydroxyde de sodium est une base forte. Sa protonation avec l'eau est totale.



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

On donne les pK_A des couples suivants : $pK_A(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,2$; $pK_A(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) = 7,4$; $pK_A(\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-) = 2,0$. Dans les comparaisons, on considère des solutions de concentrations égales.

1. Parmi ces composés, quelle est la base la plus forte ? Justifiez.

.....

.....

2. Parmi ces composés, quel est l'acide le plus fort ? Justifiez.

.....

.....

3. Parmi ces acides, quel est celui dont le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est le plus faible ? Justifiez.

.....

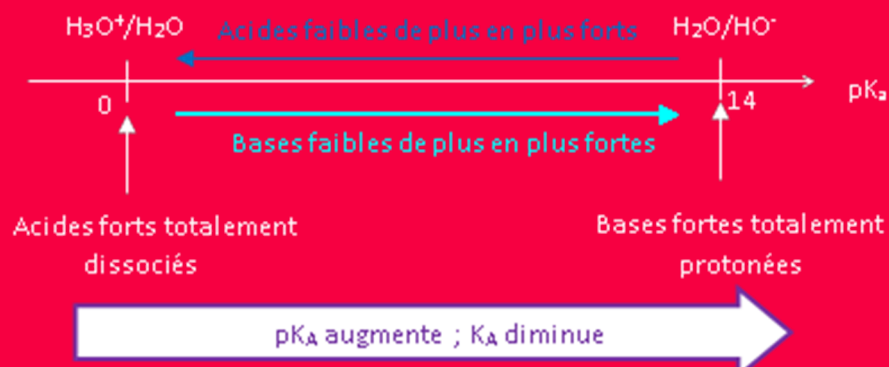
.....

.....

1. La base la plus forte est celle associée au couple de pK_A le plus grand, soit CO_3^{2-} .
2. L'acide le plus fort est celui associé au couple de pK_A le plus petit, soit HClO_2 .
3. L'acide dont le taux d'avancement final de sa réaction avec l'eau est le plus faible correspond à l'acide le plus faible. Il s'agit de l'acide associé au couple de pK_A le plus grand, soit HCO_3^- .



L'ESSENTIEL





RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

Les hortensias possèdent des couleurs variables en fonction de la nature du sol dans lequel ils sont plantés. La couleur des fleurs d'hortensia est liée à la présence d'un pigment naturel présent dans les pétales et appelé anthocyanine.

L'anthocyanine appartient à un couple acide-base. Une astuce pour choisir la couleur des fleurs facilement est de modifier le pH du sol. Pour obtenir des fleurs roses, il suffit de pratiquer un arrosage régulier avec une solution de bicarbonate de sodium. Pour obtenir des fleurs bleues, on placera de l'ardoise pillée au pied de l'hortensia et on l'arrosera régulièrement avec une solution diluée de vinaigre blanc.

- Dans les deux situations décrites, faites le lien entre la couleur des fleurs observée, le pH du sol et la forme, acide ou basique, du pigment présent.

- A pH basique (arrosage par une solution de bicarbonate de sodium) : les fleurs sont roses ; le pigment est sous forme basique qui est de couleur rose.
- A pH acide (arrosage par une solution diluée de vinaigre) : les fleurs sont bleues ; le pigment est sous forme acide qui est de couleur bleue.

Donc, selon les conditions de pH du milieu, l'une des formes, acide ou basique, d'un couple acide-base prédomine.



UN PEU DE CALCUL

A partir de l'expression du logarithme de la constante d'acidité :

$$\log(K_A) = \log\left(\frac{[B_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A_{(aq)}]_{\text{éq}}}\right)$$

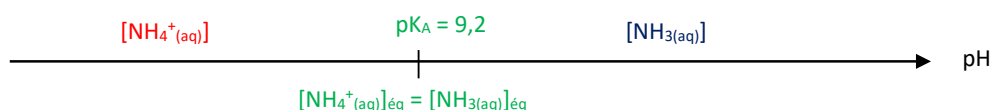
Déterminez la relation entre le pH et le pK_A du couple (Acide A / Base B). **Indication** : $\log(a \times b) = \log(a) + \log(b)$; $\log(a/b) = \log(a) - \log(b)$

$$-\log(K_A) = -\log\left(\frac{[B_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A_{(aq)}]_{\text{éq}}}\right) = -\log[H_3O^+]_{\text{éq}} - \log\left(\frac{[B_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[A_{(aq)}]_{\text{éq}}}\right) = \text{pH} - \log\left(\frac{[B_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[A_{(aq)}]_{\text{éq}}}\right) \text{ et } \text{p}K_A = -\log(K_A)$$

- Pour un acide et une base (faibles) en solution aqueuse (Acide A / Base conjuguée B), le $\text{p}K_A$ du couple est relié au pH de la solution par la relation : $\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[Base]_{\text{éq}}}{[Acide]_{\text{éq}}}\right)$
- Dans un système chimique, une espèce A est prédominante par rapport à une espèce B si $[A] > [B]$.
- Selon la relation liant pH et $\text{p}K_A$ d'un couple acide (A) / Base (B) :
 - ✓ Si $\text{pH} = \text{p}K_A$: $[A]_{\text{éq}} = [B]_{\text{éq}} \Rightarrow$ Acide et base conjuguée ont la **même concentration**.
 - ✓ Si $\text{pH} > \text{p}K_A$: $[A]_{\text{éq}} < [B]_{\text{éq}} \Rightarrow$ **La base** ($B_{(aq)}$) prédomine.
 - ✓ Si $\text{pH} < \text{p}K_A$: $[A]_{\text{éq}} > [B]_{\text{éq}} \Rightarrow$ **L'acide** ($A_{(aq)}$) prédomine.
- Ces observations peuvent être compilées sur un diagramme appelé « **diagramme de prédominance** » sur lequel on représente les zones de pH où les espèces chimiques sont prédominantes.



Exemple du diagramme de prédominance de $\text{NH}_4^+_{(aq)}/\text{NH}_3_{(aq)}$:



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

Le $\text{p}K_A$ du couple associé à l'aspirine ou acide acétylsalicylique (couple $\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-$) est égal 3,5 à 25°C. Le pH du sang est égal à 7,4 et celui de l'estomac est égal à 2,0.

1. Quelle espèce prédomine dans le sang ?

2. Quelle espèce prédomine dans l'estomac ?

Dans le sang : $\text{pH} = 7,4 > \text{p}K_A$ donc l'espèce prédominante est la **forme basique RCOO^-** .

Dans l'estomac : $\text{pH} = 2,0 < \text{p}K_A$ donc l'espèce prédominante est la **forme acide RCOOH** .



L'ESSENTIEL

- Le pH d'une solution contenant un acide faible et sa base conjuguée est lié au pK_A du couple par la relation :
$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[Base]_{\acute{e}q}}{[Acide]_{\acute{e}q}} \right)$$
- De cette relation, on peut en déduire l'espèce chimique d'un couple acide-base prédominante selon la zone de pH imposée.
- L'ensemble de ces informations peut être regroupé sur un **diagramme de prédominance** :



08

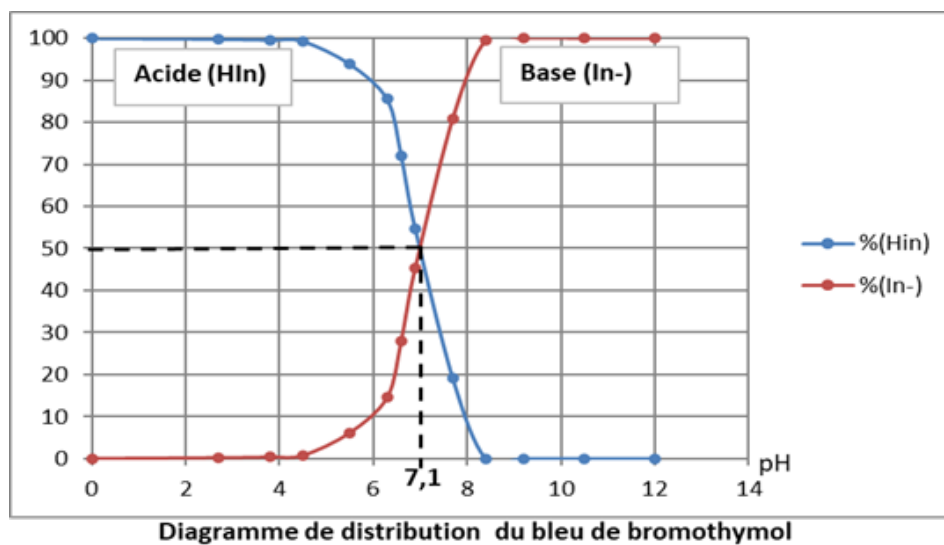
FORCE DES ACIDES ET DES BASES

Diagramme de distribution des espèces chimiques d'un couple acide-base

- Les quantités des formes acide et basique d'un couple évoluent progressivement avec les variations de pH. La représentation de cette évolution est réalisable pour chaque couple dans un **diagramme de distribution**.
- Le **diagramme de distribution des espèces** d'un couple acide/base représente les pourcentages des formes basique et acide en fonction du pH à une température donnée.
 - L'axe des abscisses (horizontal) correspond au pH.
 - L'axe des ordonnées (vertical) correspond aux fractions d'acide et de base en solution (en %) ; soit à

$$\frac{[acide]_{\acute{e}q}}{[acide]_{\acute{e}q} + [base]_{\acute{e}q}} \times 100 \quad \text{et} \quad \frac{[base]_{\acute{e}q}}{[acide]_{\acute{e}q} + [base]_{\acute{e}q}} \times 100$$

- **Exemple** : diagramme de distribution du couple acide-base (HIn/In^-) du bleu de bromothymol (BBT) ; $pK_A = 7,1$



- Pour $pH < pK_A$: la forme acide du couple prédomine devant la forme basique.
- Pour $pH > pK_A$: la forme basique du couple prédomine devant la forme acide.
- **A l'intersection des courbes, les concentrations des espèces sont égales et $pH = pK_A$.**

Application aux indicateurs colorés acido-basiques :

- Un indicateur coloré acido-basique est une espèce chimique dont les formes acide (HIn) et basique conjuguées (In⁻) ont des couleurs différentes.
- Lorsque le pH est proche du pK_A, les espèces HIn et In⁻ sont présentes en même quantité et les couleurs se superposent. La couleur prise par la solution correspond alors à **la teinte sensible**.
- On considère que l'une des formes **impose sa couleur au mélange si sa quantité est 10 fois plus grande** que celle de l'autre forme.
 - Un indicateur coloré ne change donc pas de couleur brutalement lorsque le pH évolue. Il passe par la teinte sensible qui s'étale sur une zone de pH appelée **une zone de virage**.
 - La zone de virage d'un indicateur coloré est comprise entre **pK_A - 1 et pK_A + 1**.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

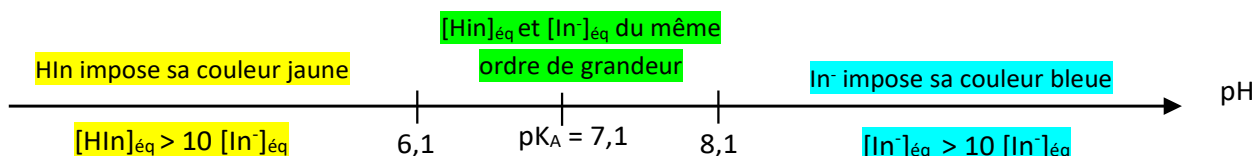
Le bleu de bromothymol (BBT) dont le diagramme de prédominance est présent ci-dessus, est un indicateur coloré acido-basique dont la forme acide est jaune et la forme basique est bleue.

1. D'après le diagramme de distribution, quel est le pK_A du couple (HIn/In⁻) ?

2. Quelle est la zone de virage du BBT ? Préciser la couleur de la teinte sensible.

3. Dessinez le diagramme de prédominance du BBT en indiquant les couleurs de la solution observée en fonction des zones de pH.

1. Sur le diagramme de distribution du BBT, le pH au point de croisement correspond au pK_A du couple (HIn/In⁻), soit pH = pK_A = 7,1.
2. La zone de virage du BBT est comprise entre pK_A - 1 et pK_A + 1, soit : 6,1 ≤ pH ≤ 8,1.
3. La couleur de la teinte sensible correspond à la superposition des couleurs des formes acides et basiques, soit bleu + jaune = vert.



Les zones de virage des indicateurs colorés sont répertoriées dans des tables. Les valeurs indiquées peuvent correspondre à une zone un peu différente de $pK_A - 1 \leq pH \leq pK_A + 1$, selon les couleurs mises en jeu. Le pK_A peut également ne pas être exactement au centre de la zone de virage. L'œil peut, en effet, avoir une perception différente des couleurs et des quantités d'espèces colorées associées. Par exemple pour le BBT, la zone de virage est en réalité : $6,0 \leq pH \leq 7,6$.

- Les indicateurs colorés sont **très utilisés lors des titrages acido-basiques**. Certains indicateurs colorés naturels comme le chou rouge étaient déjà utilisés au 18^{ème} siècle. Ils permettent de repérer l'équivalence du titrage, soit l'instant pour lequel les réactifs ont été totalement consommés.
- Lors d'un titrage acido-basique, une réaction se produit entre un acide et une base et le pH varie. De ce fait, les quantités de HIn et In^- varient.
 - Pour pouvoir repérer l'équivalence visuellement, il faut que l'indicateur coloré change de couleur au pH qui correspond à celui de l'équivalence.
 - **Le pH à l'équivalence doit donc se situer dans la zone de virage de l'indicateur coloré.**
→ Nous y reviendrons dans le chapitre titrage acide-base.



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

On dispose de différents indicateurs colorés dont les zones de virage sont indiquées ci-dessous entre crochets :

BBT [6,0 - 7,6] ; Hélianthine [2,4 – 4,4] ; Phénophtaléine [8,2 ; 9,9].

Quel est l'indicateur coloré utilisable pour réaliser un titrage acido-basique dont le pH à l'équivalence est égal à 8,5 ?

Application aux solutions tampons :

- Une solution tampon est une solution dont le **pH varie peu** lors de l'ajout d'une quantité faible d'acide ou de base ou lors d'une dilution modérée.
- Une solution tampon est un **mélange d'acide et de sa base faible conjuguée à des concentrations proches**.
- Le pH d'une solution tampon est donné par la relation :
$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[Base]_{\text{éq}}}{[Acide]_{\text{éq}}} \right)$$
 - Le pH d'une solution tampon est donc **proche de la valeur du pK_A** du couple acide-base.
 - **Exemple** : le sang contient des solutions tampons qui permettent le maintien du pH à une valeur quasi constante et proche de 7,4. La solution tampon formée par le couple $H_2CO_{3(aq)}/HCO_3^-(aq)$ joue un rôle important.
 - **Application** : Les solutions tampons sont utilisées pour étalonner les pH-mètres avant toute utilisation.



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

On réalise une solution tampon en mélangeant 50 mL d'une solution 1 (S1) d'ammoniac $NH_{3(aq)}$ à $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ et 75 mL d'une solution 2 (S2) contenant des ions ammonium $NH_4^+(aq)$ à une concentration de $0,010 \text{ mol.L}^{-1}$. Le pK_A du couple $NH_4^+(aq)/NH_{3(aq)}$ est égal à 9,2.

1. Déterminez les concentrations en $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ et $\text{NH}_3(\text{aq})$ dans la solution tampon.

2. Déterminez le pH de la solution tampon.

1. Le volume de la solution tampon est : $V_{\text{tampon}} = V_{S1} + V_{S2} = 50 + 75 = 125 \text{ mL}$

$$[\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{tampon}} = n(\text{NH}_3(\text{aq}))_{S1} / V_{\text{tampon}} = [\text{NH}_3(\text{aq})]_{S1} \times V_{S1} / V_{\text{tampon}} \Rightarrow [\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{tampon}} = 0,020 \times 50 / 125 = \underline{8,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$[\text{NH}_4^+(\text{aq})]_{\text{tampon}} = n(\text{NH}_4^+(\text{aq}))_{S2} / V_{\text{tampon}} = [\text{NH}_4^+(\text{aq})]_{S2} \times V_{S2} / V_{\text{tampon}} \Rightarrow [\text{NH}_4^+(\text{aq})]_{\text{tampon}} = 0,010 \times 75 / 125 = \underline{6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$2. \text{pH} = \text{p}K_A + \log \left(\frac{[\text{NH}_3(\text{aq})]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+(\text{aq})]_{\text{éq}}} \right) \Rightarrow \text{pH} = 9,2 + \log \left(\frac{8,0 \cdot 10^{-3}}{6,0 \cdot 10^{-3}} \right) = \underline{9,3}$$



L'ESSENTIEL

➤ Un **diagramme de distribution** représente les proportions d'un acide et de sa base conjuguée en fonction du pH.

- **A l'intersection des courbes**, les formes acide et basique sont en quantités égales et le **pH est égal au $\text{p}K_A$** .

➤ Un indicateur coloré acido-basique est une espèce chimique dont les formes acide (HIn) et basique conjuguées (In⁻) ont des couleurs différentes.

- Dans une zone de pH entre **$\text{p}K_A - 1$ et $\text{p}K_A + 1$** , les couleurs des formes acide et basique se **superposent**. C'est la **zone de virage**.
- Pour $\text{pH} < \text{p}K_A - 1$, la forme acide impose sa couleur.
- Pour $\text{pH} > \text{p}K_A + 1$, la forme basique impose sa couleur.
- Lors d'un titrage acido-basique, l'indicateur coloré peut servir à repérer l'équivalence. Il faut le choisir de telle sorte que le **pH à l'équivalence soit situé dans sa zone de virage**.

➤ Une solution tampon est une solution dont le **pH varie peu** lors de l'ajout d'une quantité faible d'acide ou de base ou lors d'une dilution modérée.

- Elle est constituée d'un **mélange d'acide et de sa base conjuguée en quantités voisines**.
- Le pH d'une solution tampon se calcule avec la formule : $\text{pH} = \text{p}K_A + \log \left(\frac{[\text{Base}]_{\text{éq}}}{[\text{Acide}]_{\text{éq}}} \right)$

POUR ALLER PLUS LOIN ...

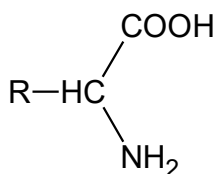
Pour retrouver l'ensemble des indicateurs colorés et leurs caractéristiques, aller sur le site internet www.scienceamusante.net. Cliquer sur la rubrique chimie puis « acide-base » et sur « indicateurs colorés de pH ».



FORCE DES ACIDES ET DES BASES

Les acides alpha-aminés (α -aminés)

- Les acides α -aminés sont à la base de la constitution des protéines et autres peptides. Ils jouent un rôle crucial dans les êtres vivants.
- Les acides α -aminés sont des molécules qui ont plusieurs fonctions dans leur structure. Au minimum, ils possèdent les **deux groupes caractéristiques suivants portés par un même carbone : un groupe carboxyle $-\text{COOH}$ et un groupe amino $-\text{NH}_2$.**



- Le carbone portant ces deux fonctions est appelé carbone α .
- Ces deux fonctions ont des propriétés acido-basiques. Un acide α -aminé se caractérise donc par deux pK_A respectivement associés aux fonctions acide carboxylique ($-\text{COOH}$) et amine ($-\text{NH}_2$).



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

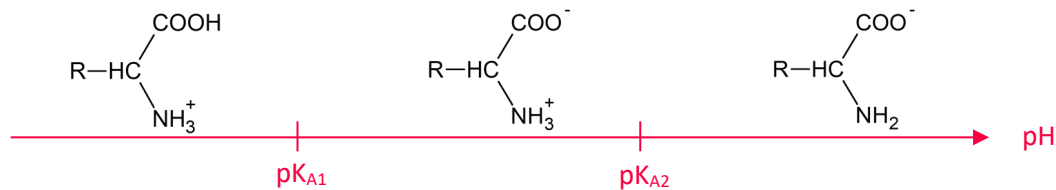
La glycine est l'acide aminé le plus simple (R est remplacé par H). Sa formule semi-développée est $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$.

Le pK_A associé au couple (acide carboxylique/ion carboxylate) est $\text{pK}_{A1} = 2,4$ et celui associé au couple (ion ammonium/amine) est $\text{pK}_{A2} = 9,7$.

- Etablissez le diagramme de prédominance de la glycine.

- Les deux couples acide faible/base faible conjuguée d'un acide α -aminé sont :
 - $R\text{-COOH}/R\text{-COO}^-$ (pK_{A1}) $\rightarrow pK_{A1}$ en général compris entre 2 et 4.
 - $R'\text{-NH}_3^+/R'\text{-NH}_2$ (pK_{A2}) $\rightarrow pK_{A2} > pK_{A1}$ en général compris entre 9 et 11.
(R et R' correspondent au reste de la molécule)

- Le diagramme de prédominance d'un acide α -aminé est le suivant :



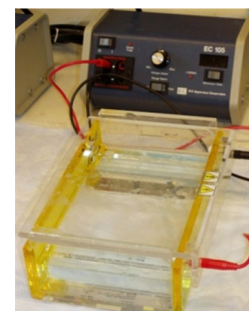
- La forme électriquement neutre possède une charge positive et une charge négative. Cet ion est appelé **zwitterion**.
- La formule semi-développée générique donnée en début de paragraphe n'existe donc pas en réalité.
- Dans les milieux biologiques, le pH est proche de 7. L'espèce prédominante est donc le zwitterion.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

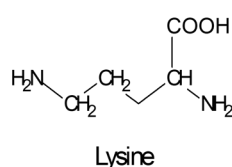
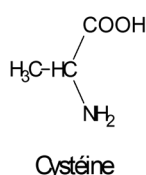
APPLICATION EXPERIMENTALE : L'ÉLECTROPHORÈSE

- L'électrophorèse est une technique de séparation et d'identification d'espèces chimiques électriquement chargées. Elle est notamment utilisée en biochimie pour séparer des protéines, des acides α -aminés ...
- **Mode opératoire :** une petite quantité d'échantillon contenant un mélange d'acides α -aminés est déposée sur une bandelette de papier imprégnée d'une solution tampon. On branche un générateur aux extrémités de la bandelette. Il existe alors une différence de potentiels entre ses extrémités.

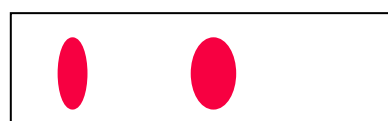


- Les espèces chargées positivement migrent vers le pôle négatif du générateur.
- Les espèces chargées négativement migrent vers le pôle positif du générateur.
- Les espèces neutres ne migrent pas et restent au centre de la bandelette.

On réalise l'électrophorèse d'un échantillon contenant un mélange de cystéine ($pK_{A1} = 1,8$; $pK_{A2} = 10,8$) et de lysine ($pK_{A1} = 2,2$; $pK_{A2} = 9,0$) préalablement coloré. La solution tampon utilisée pour imbiber la bandelette a un pH égal à 10,5. L'allure de la bandelette après l'expérience est représentée ci-dessous. Les branchements + et - du générateur sont précisés au-dessus de la bandelette.



Borne + 0 Borne -



- Attribuez à chaque tâche observée l'acide α -aminé correspondant. Justifiez.

Le pH du milieu est égal à 10,5.

- La valeur du pH est comprise entre les pK_A de la cystéine. La forme prédominante de la cystéine est donc la forme neutre (zwitterion). La cystéine ne migre pas et la tâche correspondante est donc la tâche centrale.
- La valeur du pH est située au-delà du pK_{A2} de la lysine. La forme prédominante de la lysine est donc la forme chargée négativement (fonctions $-COO^-$ et $-NH_2$). La lysine migre vers le pôle positif du générateur et la tâche correspondante est donc la tâche située vers le +.



L'ESSENTIEL

- Un acide α -aminé porte, sur un même carbone, deux groupes caractéristiques possédant des propriétés acido-basiques : un groupe **carboxyle** ($-COOH/-COO^-$) associé à pK_{A1} et un groupe **amino** ($-NH_3^+/-NH_2$) associé à pK_{A2} .
- La forme prédominante de l'acide α -aminé dépendra du pH du milieu et des valeurs des pK_A .
 - Si $pH < pK_{A1}$: la forme prédominante est chargée **positivement** (groupes sous la forme $R-COOH$ et $R'-NH_3^+$).
 - Si $pK_{A1} \leq pH \leq pK_{A2}$: la forme prédominante est **neutre** (acide aminé sous la forme $R-COO^-$ et $R'-NH_3^+$).
 - Si $pH > pK_{A2}$: la forme prédominante est chargée **négativement** (acide aminé sous la forme $R-COO^-$ et $R'-NH_2$).

LE TEMPS DU BILAN

- La formation d'une solution aqueuse d'acide $AH_{(aq)}$ (ou de base $B_{(aq)}$) correspond à la réaction d'un acide (ou d'une base) avec l'eau : $AH_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow A^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$ (ou $B_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow BH^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$).
- Pour savoir si une transformation est totale ou non, on compare l'avancement maximal (x_{max}) qui correspond à l'avancement atteint si la transformation était totale, et l'avancement final (x_f) qui correspond à l'avancement réellement atteint à la fin de la transformation.
 - Pour une **transformation totale** : $x_f = x_{max}$. Le taux d'avancement $\tau = x_f/x_{max}$ est alors de 100 %.
 - Pour une **transformation non totale ou limitée** : $x_f < x_{max}$. Le taux d'avancement τ est inférieur à 100 %. Dans ce cas, la réaction se produit dans les deux sens et évolue jusqu'à atteindre un **état d'équilibre** caractérisé par une **constante d'équilibre K**.

La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit : $2 H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_3O^{+}_{(aq)} + OH^{-}_{(aq)}$

- La constante d'équilibre associée correspond au produit ionique de l'eau K_e : $K_e = [H_3O^{+}_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [OH^{-}_{(aq)}]_{\text{éq}}$
Cette relation est valable pour toute solution aqueuse.
- A 25°C : $K_e = 10^{-14}$ et $pK_e = -\log(K_e) = 14$.
- A 25°C, l'échelle de pH en solution aqueuse s'étale de 0 à 14.
 - Pour une solution aqueuse **acide** : $[H_3O^{+}_{(aq)}]_{\text{éq}} > [OH^{-}_{(aq)}]_{\text{éq}}$ et $pH < 7$.
 - Pour une solution aqueuse **neutre** : $[H_3O^{+}_{(aq)}]_{\text{éq}} = [OH^{-}_{(aq)}]_{\text{éq}}$ et $pH = 7$.
 - Pour une solution aqueuse **basique** : $[H_3O^{+}_{(aq)}]_{\text{éq}} < [OH^{-}_{(aq)}]_{\text{éq}}$ et $pH > 7$.
- La constante d'équilibre relative à la réaction d'un acide avec l'eau ($acide + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons base\ conjuguée + H_3O^{+}_{(aq)}$) est la **constante d'acidité K_A** . Elle relie les concentrations des espèces à l'équilibre.

$$K_A = \frac{[base\ conjuguée]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^{+}_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[acide]_{\text{éq}}} ; pK_A \text{ associé : } pK_A = -\log(K_A)$$

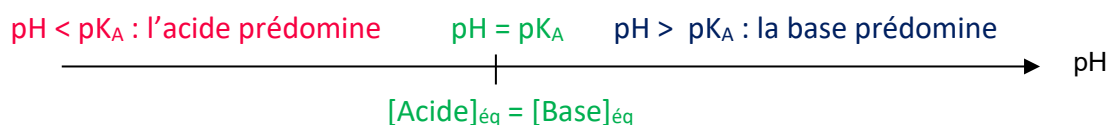
La valeur de la constante d'acidité K_A (et donc du pK_A) d'un couple acide-base permet de comparer la force des acides et des bases.

- Plus K_A est grand \rightarrow Plus le pK_A est petit \rightarrow Plus l'acide est fort \rightarrow Plus la dissociation de l'acide dans l'eau est grande \rightarrow Plus sa base conjuguée est faible.
- Plus K_A est petit \rightarrow Plus le pK_A est grand \rightarrow Plus l'acide est faible \rightarrow Plus sa base conjuguée est forte.
- Les valeurs des K_A (et pK_A) sont définis pour les acides et bases dites faibles.
- La réaction d'un **acide fort** (AH) avec l'eau est totale. Il est donc **totalemment dissocié** en ions dans l'eau.
- La réaction d'une **base forte** (B) avec l'eau est totale. Elle est donc **totalemment protonée** dans l'eau.

Le pH d'une solution contenant un mélange d'acide faible et de base faible conjuguée est donné par la relation :

$$pH = pK_A + \log \left(\frac{[Base\ conjuguée]_{\text{éq}}}{[Acide]_{\text{éq}}} \right)$$

Le **diagramme de prédominance** permet d'identifier l'espèce prédominante d'un couple acide-base selon la zone de pH dans laquelle on se situe :



- Le **diagramme** de distribution représente l'évolution de la proportion d'acide et l'évolution de la proportion de base conjuguée d'un mélange en fonction du pH.
 - Le pH à l'intersection des deux courbes correspond au **pK_A du couple**.

Nous allons aborder une série d'exercices afin de vérifier vos connaissances. Les exercices sont classés par ordre d'approfondissement croissant. Les réponses aux exercices se situent en fin de manuel.

Pour tous les exercices, sauf indication contraire, la température est de 25°C et le produit ionique de l'eau K_e est égal à 10^{-14} .

EXERCICE

09

Pour chacune des propositions, repérez la seule proposition fautive.

- La constante d'acidité associée à un couple acide-base ($AH_{(aq)}/A^{-}_{(aq)}$) :
 - Dépend de la nature de l'acide.
 - Est associée à la dissociation de l'acide dans l'eau.
 - Est définie à tout instant de la réaction entre l'acide et l'eau.
 - A pour expression : $K_A = \frac{[A^{-}_{(aq)}]_{\text{éq}} \cdot [H_3O^{+}_{(aq)}]_{\text{éq}}}{[AH_{(aq)}]_{\text{éq}}}$, avec $[X]_{\text{éq}}$ la concentration de l'espèce X à l'équilibre.
- A propos des réactions non totales ou limitées :
 - L'avancement final est inférieur à l'avancement maximal.
 - Le taux d'avancement final ne peut pas être de 100 %.
 - La réaction se produit dans le sens réactifs \rightarrow produits uniquement.
 - L'état final est un état d'équilibre dans lequel réactifs et produits sont encore présents.
- La réaction d'autoprotolyse de l'eau :
 - Est une réaction entre deux molécules d'eau.
 - Est une réaction totale.
 - Est caractérisée par le produit ionique de l'eau K_e égal au produit des concentrations en ions H_3O^{+} et OH^{-} à l'équilibre.
 - Est caractérisée par un pK_e qui vaut 14 à 25°C.
- Soient deux couples acide-base (BH_1^{+}/B_1 et BH_2^{+}/B_2) dont les pK_A sont respectivement : $pK_{A1} = 8,0$ et $pK_A = 10,3$. Sachant que l'on compare des solutions à même température et de même concentration en soluté apporté :
 - La constante d'acidité du couple 1 est inférieure à celle du couple 2.
 - L'acide du couple 1 est plus fort que l'acide du couple 2.
 - La base du couple 1 est moins forte que celle du couple 2.
 - La protonation de la base du couple 2 est supérieure à celle relative au couple 1.
- Une solution tampon :
 - Est une solution constituée d'un mélange d'acide faible et de base faible conjuguée en quantités proches.
 - A un pH qui se calcule avec la formule : $pH = pK_A + \log \left(\frac{[Base\ conjuguée]_{\text{éq}}}{[Acide]_{\text{éq}}} \right)$.
 - A un pH qui varie peu lorsque l'on ajoute une petite quantité d'acide ou de base.
 - A un pH forcément égal au pK_A du couple acide-base présent.

EXERCICE

10

On donne les valeurs de pK_A pour les couples suivants : HF/F^{-} $pK_A = 3,2$; $HCOOH/HCOO^{-}$ $pK_A = 3,8$; HSO_3^{-}/SO_3^{2-} $pK_A = 7,2$; HS^{-}/S^{2-} $pK_A = 12,9$.

- Classez par ordre de force croissante les acides sachant qu'ils sont pris à même température et en même concentration en soluté apporté.

2. Classez par ordre de force décroissante les bases sachant qu'elles sont prises à même température et en même concentration en soluté apporté.

.....

EXERCICE 11

On additionne $4,5 \cdot 10^{-5}$ mol d'acide sulfurique liquide $\text{H}_2\text{SO}_{4(l)}$ dans de l'eau pour former 200 mL d'une solution aqueuse d'acide fort.

1. Ecrivez l'équation de la réaction de formation de la solution. La réaction est-elle totale ?

.....

2. Calculez la concentration molaire en ions $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$ présents en solution.

.....

3. Déterminez le pH de la solution.

.....

EXERCICE 12

On dissout 15 mg de soude $\text{NaOH}_{(s)}$ dans l'eau pour former 100 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium. La dissolution est totale.

Données : masses molaires atomiques : $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{Na}) = 23,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Ecrivez l'équation de la réaction de formation de la solution. Cette réaction est-elle totale ?

.....

2. Calculez la concentration molaire en ions hydroxyde présents en solution.

.....

3. Déterminez le pH de la solution.

4. Si la solution est diluée 10 fois, quelle sera la valeur du pH de la solution diluée ?

EXERCICE

13

On désire comparer la composition de l'eau pure à 5°C et 60°C.

Données : produit ionique de l'eau à 5°C : $K_e = 1,7 \cdot 10^{-15}$; produit ionique de l'eau à 60°C : $K_e = 9,6 \cdot 10^{-14}$.

1. Ecrivez l'équation de la réaction d'autoprotolyse de l'eau.

2. Calculez les concentrations en ions H_3O^+ et en ions OH^- dans l'eau pure à 5°C et 60°C.

3. Quel est l'effet de la température sur la réaction d'autoprotolyse de l'eau ?

EXERCICE

14

Afin de déterminer le pK_A du couple acide éthanoïque $CH_3COOH_{(aq)}$ / ion éthanoate $CH_3COO^-_{(aq)}$, on mesure le pH d'une solution contenant ces deux espèces chimiques. Pour la préparer, on mélange un volume $V_1 = 60$ mL d'une solution S_1 d'acide éthanoïque de concentration en soluté apportée $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 10$ mL d'une solution S_2 d'éthanoate de sodium de concentration en soluté apporté $C_2 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Le pH de la solution ainsi formée est égal à 4,0. Pour simplifier, on considérera que les réactions de l'acide éthanoïque et de l'ion éthanoate avec l'eau sont négligeables.

1. Exprimez le rapport des concentrations des espèces conjuguées dans le mélange à l'équilibre $[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}}/[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}$ en fonction de C_1 , C_2 , V_1 et V_2 .

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Donnez la relation entre le pK_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ et les concentrations à l'équilibre.

.....

.....

3. Calculez le pK_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$. En déduire la valeur de la constante d'acidité K_A .

.....

.....

.....

.....

.....

.....

EXERCICE

15

On souhaite préparer une solution tampon de pH égal à 9,5 à partir d'une solution de chlorure d'ammonium (NH_4^+ , Cl^-) et une solution d'ammoniac NH_3 . Le pK_A du couple ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) est égal à 9,2.

1. Citer la propriété particulière d'une solution tampon.

.....

.....

2. Calculez le rapport entre les concentrations à l'équilibre $[\text{NH}_3]_{\text{éq}}/[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}$.

.....

.....

.....

.....

3. Comment varie le pH si on dilue par 10 la solution tampon ?

EXERCICE

16

L'ion hydrogencarbonate HCO_3^- appartient aux couples acide-base suivants :

- $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})/\text{HCO}_3^-$: $\text{p}K_{A1} = 6,4$; $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$ = dioxyde de carbone dissous en solution
- $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$: $\text{p}K_{A2} = 10,3$

1. Ecrivez les deux équations des deux réactions possibles de l'ion hydrogencarbonate avec l'eau.

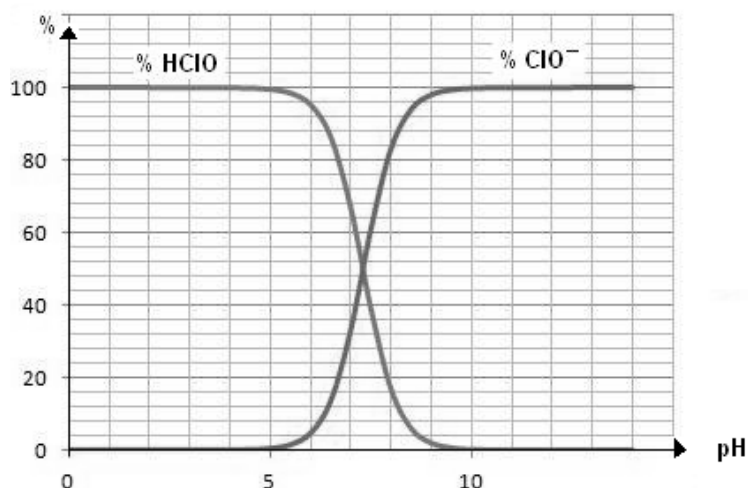
2. Représentez le diagramme de prédominance des trois espèces $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$, HCO_3^- et CO_3^{2-} .

3. A l'aide du diagramme représentée à la question 2, déterminez l'espèce prédominante des couples considérés dans une solution de pH égal à 6,9 et dans laquelle du dioxyde de carbone de l'air s'est dissout.

EXERCICE

17

L'hypochlorite de sodium est un désinfectant utilisé dans les piscines. La régulation du pH est essentielle dans le traitement des piscines. Le couple acide-base correspondant est $\text{HClO}_{(aq)}/\text{ClO}^-_{(aq)}$ ou acide hypochloreux/ion hypochlorite. Le diagramme de distribution des espèces du couple acide/base à 25°C est donné ci-après.



1. Représentez le diagramme de prédominance des espèces chimique du couple.

2. Attribuez à chaque courbe son espèce chimique. Remplir les cases laissées vides sur le diagramme de distribution.

3. Donnez la relation entre les concentrations des deux formes du couple au point d'intersection des courbes.

4. A l'aide du diagramme de distribution, déterminez le pK_A du couple $\text{HClO}_{(aq)}/\text{ClO}^-_{(aq)}$.

5. Calculez la constante d'acidité du couple $\text{HClO}_{(aq)}/\text{ClO}^-_{(aq)}$.

6. Donnez l'expression de la constante d'acidité et du pK_A du couple $\text{HClO}_{(aq)}/\text{ClO}^-_{(aq)}$.

7. Le pH de l'eau d'une piscine a une valeur égale à 8,0.

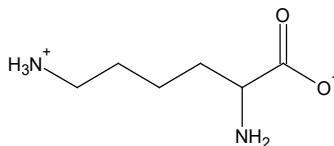
a) A l'aide du diagramme de distribution, déterminez une valeur approximative du rapport des concentrations en ions hypochlorite et en acide hypochloreux.

b) Déterminez par calcul le rapport des concentrations en ions hypochlorite et en acide hypochloreux.

EXERCICE

18

La lysine est un acide α -aminé dont la structure de la forme acide associée au pK_{A3} est la suivante :



On lui attribue les pK_A suivants : $pK_{A1} = 2,2$; $pK_{A2} = 9,2$; $pK_{A3} = 10,7$.

1. Entourez sur la molécule les 3 groupes caractéristiques qui possèdent des propriétés acido-basiques.
2. Attribuez à chaque groupe caractéristique le pK_A correspondant.

.....

.....

.....

.....

3. Représentez le diagramme de prédominance de la lysine.

.....

.....

4. Sous quelle forme se trouve majoritairement la lysine à $pH = 7,0$? Quelle est sa charge ?

.....

.....

.....

EXERCICE

19

L'acide ascorbique contenu dans les comprimé de vitamine C est un acide faible que l'on notera $AH_{(aq)}$. On dissout un comprimé de vitamine C contenant 500 mg d'acide ascorbique dans un volume $V = 300$ mL d'eau distillée. La solution obtenue a un $pH = 3,7$. La masse molaire de l'acide ascorbique $M = 176,1$ g.mol⁻¹. Le volume du comprimé étant négligeable, la solution formée a pour volume : $V = 300$ mL.

1. Ecrivez l'équation de la transformation de l'acide ascorbique dans l'eau.

.....

2. Calculez la concentration en acide ascorbique à l'état initial.

.....

.....

3. Calculez l'avancement maximal de la réaction.

.....

.....

.....

.....

4. Calculez la concentration en ions oxonium à l'équilibre.

.....

5. Calculez l'avancement final de la réaction.

.....

6. Calculez le taux d'avancement final de la réaction. La réaction est-elle totale ?

.....

.....

.....

7. Après avoir déterminé les concentrations des espèces présentes à l'équilibre, calculez la constante d'acidité du couple $\text{AH}_{(\text{aq})}/\text{A}^{-}_{(\text{aq})}$.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

L'ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$ est une base en solution aqueuse. A 25°C , on dissout 2,0 mmol d'ammoniac (dont on négligera le volume) dans 100 mL d'eau. Le pH de la solution obtenue est égal à 10,75.

1. Ecrivez l'équation de la transformation de l'ammoniac dans l'eau.

.....

2. Calculez la concentration C en soluté ammoniac apporté.

.....

3. Calculez la concentration en ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ dans la solution à l'équilibre.

.....

4. Calculez la concentration en ions hydroxyde $\text{OH}^-(\text{aq})$ dans la solution à l'équilibre.

.....

.....

5. Montrez que le taux d'avancement final de la réaction peut s'écrire : $\tau = [\text{OH}^-(\text{aq})]_{\text{éq}}/C$.

.....

.....

.....

.....

.....

6. Calculez le taux d'avancement final de la réaction. La réaction est-elle totale ?

.....

7. Donnez l'expression de la constante d'acidité du couple ion ammonium/ammoniac.

.....

.....

8. Calculez le $\text{p}K_A$ du couple ion ammonium/ammoniac à 25°C .

.....

.....

.....

EXERCICE

21

L'acide lactique, de formule $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$, peut se former par fermentation du lactose. Lors des efforts musculaires, la formation d'acide lactique est responsable de crampes. Pour lutter contre les crampes, on conseille de boire de l'eau alcaline (de pH supérieur à 7), riche en ions bicarbonate HCO_3^- (aq). Le pK_A du couple est égal à 3,9.

1. Ecrivez le couple acide/base de l'acide lactique.

.....

2. Ecrivez l'équation de la transformation de l'acide lactique dans l'eau.

.....

3. Donnez l'expression de la constante d'acidité du couple.

.....

.....

4. Quelle réaction se produit entre les ions bicarbonate HCO_3^- (aq) d'une eau et une solution d'acide lactique ? Ecrivez l'équation de la réaction correspondante.

.....

.....

.....

5. Expliquez alors le fait que boire une eau alcaline permette de réduire l'apparition de crampes.

.....

.....

.....

EXERCICE

22

On réalise une solution d'acide chloroéthanique (noté R-COOH) par dissolution d'une masse $m_{\text{RCOOH}} = 0,95$ g d'acide dans l'eau pure pour obtenir un volume $V = 1,0$ L. La solution obtenue a un pH de 2,5 à 25°C.

Donnée : masse molaire de l'acide chloroéthanique : $M = 94,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Ecrivez l'équation de la réaction entre l'acide chloroéthanique et l'eau.

.....

2. Calculez la concentration molaire en soluté apporté d'acide C_A pour former la solution.

.....

.....

3. Donnez l'expression de la constante d'acidité du couple acide-base.

4. Calculez les concentrations molaires des espèces chimiques présentes à l'équilibre

5. Calculez la valeur de la constante d'acidité et du pK_A du couple acide-base à 25°C.

6. L'acide chloroéthanique est-il un acide fort ? Justifiez.



L'acide formique en milieu biologique

D'après baccalauréat Nouvelle-Calédonie, mars 2014

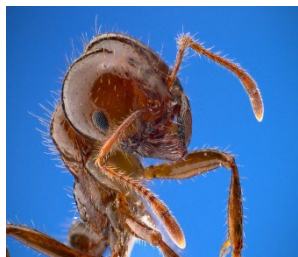
Document 1 : De l'acide formique à la pompe

Les véhicules du XXI^{ème} siècle pourraient rouler à l'acide formique. Cette solution permet un stockage de l'hydrogène non seulement plus sûr, mais également plus compact et plus simple à remplir à la pompe – l'acide formique est liquide à température ambiante. « Techniquement, c'est tout à fait faisable. D'ailleurs, de grands constructeurs nous ont contactés en 2008, quand le baril de pétrole a atteint des sommets, confie Gabor Laurency. À mon sens, le seul obstacle est économique. » Il s'écoulera encore quelques années avant de peut-être pouvoir faire le plein à la première fourmilière croisée sur le chemin.

D'après le communiqué de presse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) du 30 novembre 2010 (Journaliste : Lionel Pousaz)

Dans la dernière phrase de l'article, le journaliste évoque la possibilité de faire le plein de carburant à la première fourmilière croisée sur le chemin. Depuis très longtemps les scientifiques s'intéressent à l'acide formique. En 1671, le naturaliste anglais John Ray a isolé, par distillation d'un grand nombre de fourmis mortes, un liquide incolore à forte odeur âcre et au caractère acide nommé acide formique.

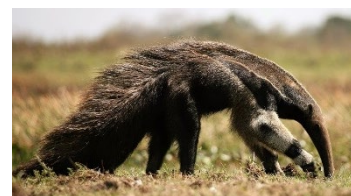
Document 2 : Comment les fourmis se défendent ?



Les fourmis se défendent en mordant avec leurs mandibules et, pour certaines espèces, en projetant de l'acide formique dans la morsure. La réaction avec l'eau des tissus occasionne des brûlures.

Document 3 : L'estomac du tamanoir

La digestion des aliments dans l'estomac nécessite un milieu acide de pH environ égal à 2. Chez la plupart des mammifères, ce pH est atteint grâce à la production d'acide chlorhydrique dans l'organisme. En revanche, l'appareil digestif du tamanoir est différent en raison de son régime alimentaire : il mange jusqu'à 30 000 fourmis par jour !



Données :

- L'acide formique est un acide faible dans l'eau : pK_A du couple acide / ion formiate ($\text{HCO}_2\text{H}_{(\text{aq})} / \text{HCO}_2^-_{(\text{aq})}$) = 3,8
- pK_A du couple eau / ion hydroxyde ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} / \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) = 14,0
- pK_A du couple ion oxonium / eau ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$) = 0
- $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$ avec $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en mol.L^{-1}
- $\text{pH} > -\log(c)$ pour une solution aqueuse d'acide faible de concentration c (en mol.L^{-1}) en solution apportée.

1. Pourquoi l'acide formique est-il un acide selon la théorie de Brønsted ?

.....

.....

.....

2. Écrivez l'équation de la réaction chimique à l'origine des brûlures.

.....

.....

.....

.....

.....

3. Quelle est l'espèce prédominante du couple acide formique / ion formiate dans l'estomac des tamanoirs ? Justifiez.

.....

4. La concentration en acide formique apporté dans l'estomac du tamanoir est-elle égale, inférieure ou supérieure à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$? Justifiez.

.....

.....

.....

5. Proposez une hypothèse justifiant le fait que les tamanoirs n'ont pas besoin de produire d'acide chlorhydrique pour leur digestion.

.....

.....

.....

.....

LES TITRAGES ACIDO-BASIQUES AVEC SUIVI pH-MÉTRIQUE



Le contrôle qualité est une réalité incontournable de nombreux secteurs, comme par exemple dans l'agro-alimentaire ou la pharmacologie. La qualité se mesure selon la conformité à des normes quantitatives définies par l'AFNOR (Association Française de Normalisation). Dans certains domaines comme celui de l'alimentation, celles-ci sont très strictes. Afin d'être dans le respect des normes, les industries se doivent de réaliser de nombreux contrôles avant la mise sur le marché de leurs produits.

Prenons quelques exemples :

Une eau de boisson est une eau potable si elle satisfait aux 70 critères de potabilité définis par le Code de la Santé Publique. Une eau de source est une eau naturellement potable. Une eau minérale, quant à elle, est une eau de source qui doit avoir des propriétés particulières pour qu'elle soit recommandée par l'Académie Nationale de Médecine. De ce fait, elle peut être préconisée pour certaines personnes ou contre-indiquée pour d'autres. Par exemple, les eaux très minéralisées sont contre-indiquées aux personnes ayant des calculs rénaux alors que les eaux très salées sont contre-indiquées aux personnes soumises à un régime sans sel.

Le lait est un mélange complexe d'eau, de glucides, de protides, de sels minéraux ... Sa contamination par des micro-organismes peut en modifier sa composition chimique et le rendre impropre à sa consommation. Un lait frais contient peu d'acide lactique. En présence de bactéries, la quantité d'acide lactique augmente. Ainsi, la mesure de la teneur en acide lactique dans le lait permettra de vérifier son état de fraîcheur.

On remarque donc l'importance d'effectuer des mesures de contrôle. Pour les ions ou molécules présentes dans les produits à contrôler et possédant des propriétés acido-basiques, il est possible de déterminer leur quantité par titrage acido-basique. Le suivi par la mesure du pH. L'objectif est ensuite de comparer cette quantité aux normes imposées. Il s'agit d'une méthode d'analyse chimique car elle met en jeu une transformation chimique.

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Réaliser une solution de concentration donnée en soluté apporté à partir d'une solution de titre massique et de densité fournis.
- Etablir la composition du système après ajout d'un volume de solution titrante, la transformation étant considérée comme totale.
- Exploiter un titrage pour déterminer une quantité de matière, une concentration ou une masse.
- Mettre en œuvre le suivi pH-métrique d'un titrage ayant pour support une réaction acide-base.
- Capacité numérique : représenter, à l'aide d'un langage de programmation, l'évolution des quantités de matière des espèces en fonction du volume de solution titrante versé.

Q PRÉ-REQUIS

- Concentration et quantité de matière
- Caractère total ou non total d'une transformation
- Tableau d'avancement : avancement final et avancement maximal
- Titrage avec suivi colorimétrique – équivalence
- Réaction d'oxydo-réduction en support de titrage



Première approche

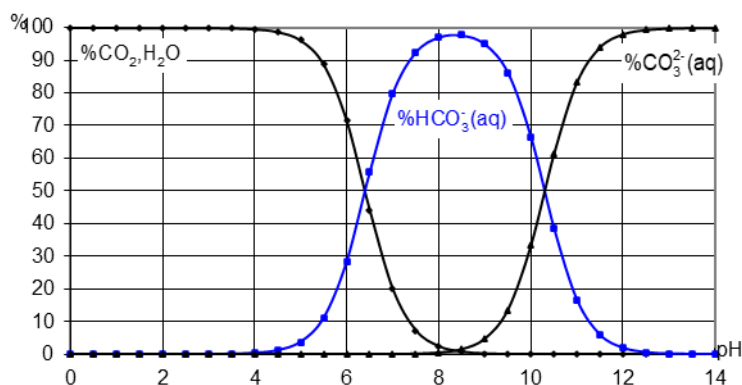
Analyser des documents pour préparer une expérience

Document 1 :

L'alcalinité d'une eau exprime sa capacité à neutraliser les acides. Elle est principalement due à la présence d'ions carbonate ($\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$) et hydrogencarbonate ($\text{HCO}_3^-(\text{aq})$), anciennement appelés ions bicarbonate. Il est important de doser ces ions car ils sont associés à des cations tels que les ions calcium, sodium, potassium ..., qui à trop forte concentration, peuvent rendre l'eau impropre à la consommation.

Les ions hydrogencarbonate constituent une espèce chimique **ampholyte**, c'est-à-dire qui se comporte à la fois comme un acide et comme une base. Les couples acido-basiques correspondants, ainsi que leurs pK_A sont les suivants : $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ $\text{pK}_{A1} = 6,4$ et $\text{HCO}_3^-(\text{aq})/\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ $\text{pK}_{A2} = 10,3$

On donne ci-dessous le diagramme de distribution des différentes espèces chimiques des deux couples acide-base mis en jeu :



1. Dans quel domaine de pH l'espèce $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ représente-t-elle plus de 99% des espèces de ces couples ?

.....

.....

2. Même question pour les ions carbonate $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$.

.....

Document 2 :

On souhaiterait titrer les ions hydrogencarbonate dans une eau de boisson en se basant sur une réaction acide-base et en suivant le pH au cours de la réaction. Les pH-mètres dont nous disposons sont équipés d'électrodes classiques qui ne donnent pas de bonnes indications pour un $\text{pH} > 11$. On se demande s'il vaut mieux réaliser ce titrage avec une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$) ou une solution de soude ($\text{Na}^+(\text{aq}), \text{OH}^-(\text{aq})$). Les réactions de titrage sont totales.

3. Ecrivez l'équation de la réaction entre les ions hydrogencarbonate et les ions hydroxyde apportés par la solution de soude.

.....

.....

4. L'équivalence d'un titrage correspond à l'instant où les réactifs ont totalement disparu du fait de la réaction. A l'aide du diagramme de prédominance, déterminer l'ordre de grandeur du pH à l'équivalence du titrage ? L'utilisation de la solution de soude est-elle possible pour ce titrage ? Justifiez.

5. Ecrivez l'équation de la réaction entre les ions hydrogénocarbonate et les ions oxonium apportés par l'acide.

6. A l'aide du diagramme de prédominance, déterminez l'ordre de grandeur du pH à l'équivalence du titrage ? L'utilisation de la solution d'acide chlorhydrique est-elle possible pour ce titrage ? Justifiez.

7. On donne le pH d'une eau minérale : $\text{pH} = 7,6$. Quelle espèce est prédominante à ce pH ?

8. A $\text{pH} = 7,6$, la réaction des ions carbonate avec les ions oxonium faussera-t-elle les résultats ? Justifiez.

1. D'après le diagramme de distribution, l'espèce CO_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ est présente à plus de 99% des espèces pour environ $\text{pH} < 4,5$.
2. Pour les ions carbonate $\text{CO}_3^{2-}{}_{(\text{aq})}$, il faut être à environ $\text{pH} > 12$.
3. Si on réalise un titrage basé sur la réaction entre les ions $\text{CO}_3^{2-}{}_{(\text{aq})}$ et $\text{OH}^-{}_{(\text{aq})}$, les couples mis en jeu sont :

$$\text{HCO}_3^-{}_{(\text{aq})}/\text{CO}_3^{2-}{}_{(\text{aq})} \text{ et } \text{H}_2\text{O}(\text{l})/\text{OH}^-{}_{(\text{aq})}$$
 $\text{HCO}_3^-{}_{(\text{aq})}$ joue le rôle d'acide. La réaction de titrage est : $\text{HCO}_3^-{}_{(\text{aq})} + \text{OH}^-{}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}{}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
4. A l'équivalence, il n'y a ni ion $\text{HCO}_3^-{}_{(\text{aq})}$ et ni ion $\text{OH}^-{}_{(\text{aq})}$. Seuls les ions $\text{CO}_3^{2-}{}_{(\text{aq})}$ sont présents. Selon le diagramme de prédominance, le pH est environ égal à 12. A ce pH, le pH-mètre ne sera pas fiable. L'utilisation de la solution de soude est donc **impossible pour ce titrage**.
5. Si on réalise un titrage basé sur la réaction entre les ions $\text{CO}_3^{2-}{}_{(\text{aq})}$ et $\text{H}_3\text{O}^+{}_{(\text{aq})}$, les couples mis en jeu sont :

$$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}/\text{HCO}_3^-{}_{(\text{aq})} \text{ et } \text{H}_3\text{O}^+{}_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$$
La réaction de titrage est : $\text{HCO}_3^-{}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+{}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$. $\text{HCO}_3^-{}_{(\text{aq})}$ joue le rôle de base.
6. A l'équivalence, il n'y a ni ion $\text{HCO}_3^-{}_{(\text{aq})}$ et ni ion $\text{H}_3\text{O}^+{}_{(\text{aq})}$. Seul $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ est présent. Selon le diagramme de prédominance, le pH est environ égal à 4,5. A ce pH, le pH-mètre fonctionne correctement. L'utilisation de la solution d'acide chlorhydrique est donc **possible pour ce titrage**.
7. Si l'eau contrôlée a un $\text{pH} = 7,6$, d'après le diagramme, l'espèce prédominante dans celle-ci est l'ion $\text{HCO}_3^-{}_{(\text{aq})}$.
8. A $\text{pH} = 7,6$, selon le diagramme de prédominance, il n'y a pas d'ions carbonate $\text{CO}_3^{2-}{}_{(\text{aq})}$ qui auraient pu fausser le titrage (la courbe de distribution de ces ions est à 0 %).



LES TITRAGES ACIDO-BASIQUES AVEC SUIVI pH-MÉTRIQUE

Principe d'un titrage

- Déterminer la concentration ou la quantité de matière d'une espèce chimique en solution consiste à effectuer un **dosage** de cette espèce.
 - La technique de **dosage par étalonnage** consiste à mesurer une grandeur physique judicieusement choisie, sur la solution inconnue à doser et sur différentes solutions étalons de concentrations connues. La comparaison des valeurs ou le tracé d'une courbe d'étalonnage permettra d'accéder à la concentration de la solution inconnue.
 - La technique de **titrage** consiste à déterminer la quantité de matière d'une espèce chimique présente dans un échantillon de solution en la faisant réagir par introduction d'une autre espèce.
- Un **titrage acido-basique** consiste à mettre en œuvre une réaction acide-base pour déterminer la quantité de matière ou concentration inconnue en espèce acide ou basique contenue dans un échantillon de solution. Cette réaction est appelée **réaction de titrage**.
 - La solution qui contient l'espèce chimique à doser est la **solution titrée**.
 - La solution de concentration connue qui est ajoutée pour effectuer la réaction de titrage est la **solution titrante**.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

Répondez aux questions.

1. Parmi les propositions suivantes, rayer celles qui sont impossibles. Une réaction de titrage doit impérativement être ?

LENTE – RAPIDE – UNIQUE – EQUILIBREE – TOTALE - COLOREE

2. Pour chaque type d'espèce chimique à titrer énuméré ci-dessous, déterminez le type de solution titrante (acide ou base forte) à utiliser pour qu'une réaction acide-base se produise ? Ecrivez l'équation de la réaction de titrage correspondante.

Espèce chimique à titrer = acide fort :

.....

.....

Espèce chimique à titrer = acide faible :

.....

.....

Espèce chimique à titrer = base forte :

.....

.....

Espèce chimique à titrer = base faible :

.....

.....

1. La réaction qui sert de support à un titrage doit être **rapide, totale et unique** (une seule réaction qui se produit).
2. Pour effectuer un titrage acido-basique, les solutions titrantes utilisées sont des solutions d'acide fort ou de base forte de concentration connue. Ce sont respectivement les ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ de l'acide fort, ou hydroxyde $\text{OH}^-(\text{aq})$ de la base forte, qui réagissent.

- Si l'espèce chimique à titrer est un **acide**, on utilisera **une solution titrante de base forte**.

- Si l'acide titré est **fort**, l'équation de la réaction de titrage est : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

- Si l'acide titré (AH) est **faible**, l'équation de la réaction de titrage est : $\text{AH}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

- Si l'espèce chimique à titrer est une **base**, on utilisera **une solution titrante d'acide fort**.

- Si la base titrée est **forte**, l'équation de la réaction de titrage est : $\text{OH}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

- Si la base titrée (A^-) est **faible**, l'équation de la réaction de titrage est : $\text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{AH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$



L'ESSENTIEL

- Un titrage acido-basique permet de déterminer la quantité de matière ou la concentration en espèce acide ou basique d'une solution, appelée solution titrée.
- La réaction support du titrage est une transformation acide-base qui doit être rapide, totale et unique.
 - La solution ajoutée à la solution titrée est appelée solution titrante.
 - La solution titrante est une solution d'acide fort si l'espèce titrée est une base.
 - La solution titrante est une solution de base forte si l'espèce titrée est un acide.



LES TITRAGES ACIDO-BASIQUES AVEC SUIVI pH- MÉTRIQUE Préparation des solutions

À partir d'un liquide de densité connue

- La densité (d) d'un liquide correspond au rapport entre la masse volumique du liquide (ρ_{liquide}) et la masse volumique de l'eau qui vaut : $\rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg.m}^{-3} = 1 \text{ kg.L}^{-1}$.
 - Expression : $d = \frac{\rho_{\text{liquide}}}{\rho_{\text{eau}}}$
 - La densité est une grandeur **sans unité**.
- La masse volumique d'un corps (ρ) correspond au rapport entre sa masse (m) et son volume (V).
 - Expression : $\rho = \frac{m}{V}$ ou $\rho = \frac{n \times M}{V}$ (n : quantité de matière en mol ; M : masse molaire en g.mol^{-1})
 - Si la masse est en gramme (g) et le volume en litre (L), la masse volumique s'exprime en g.L^{-1} .
- Il est possible de préparer un volume de solution de concentration (ou titre) molaire (C) ou massique (c_m) donnée à partir de la densité du liquide dissous. Pour cela, il faut combiner différentes formules.

$$d = \frac{\rho_{\text{soluté}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{\frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{soluté}}}}{1} = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{soluté}}} = \frac{n_{\text{soluté}} \times M_{\text{soluté}}}{V_{\text{soluté}}}$$

Soit : $m_{\text{soluté}} = d \times V_{\text{soluté}}$ et $n_{\text{soluté}} = \frac{d \times V_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}}}$

- Concentration ou titre massique (c_m) : $c_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} \Rightarrow c_m = \frac{d \times V_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$ en g.L^{-1}

- Concentration ou titre molaire (C) : $C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{c_m}{M_{\text{soluté}}} \Rightarrow C = \frac{d \times V_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}} \times V_{\text{solution}}}$ en mol.L^{-1}

Avec les volumes de soluté et de solution dans la même unité



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

L'acide éthanoïque est un liquide soluble dans l'eau à température ambiante. On dispose d'un flacon d'acide éthanoïque pur de densité égale à 1,015. On désire préparer 100 mL d'une solution d'acide éthanoïque de concentration molaire $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La masse molaire de l'acide éthanoïque est : $M = 60,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Calculez le volume d'acide éthanoïque pur à prélever.

2. Décrivez le mode opératoire qui permettra de préparer la solution.

3. Calculez le titre massique de la solution obtenue.

$$1. C = \frac{d \times V_{\text{soluté}}}{M_{\text{soluté}} \times V_{\text{solution}}} \Leftrightarrow V_{\text{soluté}} = \frac{C \times M_{\text{soluté}} \times V_{\text{solution}}}{d} \Leftrightarrow V_{\text{soluté}} = \frac{1,7 \cdot 10^{-3} \times 60,0 \times 100}{1,015} = \underline{10 \text{ mL}}$$

2. A l'aide d'une pipette jaugée de 10 mL, on prélève 10 mL d'acide éthanoïque pur que l'on verse dans une fiole jaugée de 100 mL. On ajoute alors de l'eau distillée pour que la fiole soit remplie à moitié (environ). On bouche et on agite. On retire le bouchon et on ajoute l'eau distillée jusqu'à ce que le niveau atteigne le trait de jauge de 100 mL. On bouche et on agite. La solution est prête.

$$3. c_m = C \times M_{\text{soluté}} \Rightarrow c_m = 1,7 \cdot 10^{-3} \times 60,0 = 0,102 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \approx \underline{0,10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}$$

À partir d'une solution concentrée

➤ Si une solution, appelée **solution mère** et de concentration $C_{\text{mère}}$, est trop concentrée, il faut la diluer pour obtenir **une solution fille** de concentration C_{fille} .

- Expérimentalement, on prélève le volume $V_{\text{mère}}$ avec une pipette jaugée (ou graduée si indisponible) que l'on versera dans une fiole jaugée correspondant au volume de la solution fille désiré. On y ajoute ensuite de l'eau jusqu'au trait de jauge (en agitant l'ensemble intermédiairement lors de l'ajout). On bouche et on agite. La solution est prête.

➤ Pour déterminer le volume de solution mère à prélever, il faut partir du fait que lors de la dilution, la quantité de matière en soluté se conserve : $n_{\text{mère}} = n_{\text{fille}} \Leftrightarrow C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}$



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

Dans le but de réaliser un titrage, on désire préparer 50 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire en soluté apporté égale $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On dispose d'une aqueuse solution d'acide chlorhydrique dont le titre massique est égal à $1,825 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. La masse molaire de HCl est : $M = 36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Calculez la concentration molaire en soluté apporté de la solution initiale (mère).

2. Déterminez le volume de solution initiale (mère) à prélever

3. Décrivez le mode opératoire qui permettra de préparer la solution.



L'ESSENTIEL

- La densité d'un soluté liquide (d) est une grandeur sans unité qui correspond au rapport entre la masse volumique du liquide et celle de l'eau :

$$d = \frac{\rho_{\text{soluté liquide}}}{\rho_{\text{eau}}} . \text{ Avec, } \rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } \rho_{\text{soluté liquide}} = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{soluté}}}$$

- La préparation d'une solution repose sur la **dissolution d'un soluté** ou sur la **dilution d'une solution**.

- Si le soluté est liquide, on utilisera sa densité et sa masse molaire pour déterminer le volume de soluté liquide à prélever.
- Si le soluté est solide, on utilisera sa **masse molaire** pour déterminer la masse de soluté à dissoudre.

- La concentration (ou titre) massique (c_m) d'une solution s'exprime en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: $c_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$

- La concentration molaire d'une solution (C) s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: $C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{c_m}{M_{\text{soluté}}}$

- Lors de la dilution d'une solution mère pour obtenir une solution fille, la quantité de matière en soluté se conserve. Les concentrations et les volumes des solutions mère et fille sont tels que :

$$C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} = C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}$$

$$1. C_{\text{mère}} = \frac{C_{\text{m,mère}}}{M_{\text{soluté}}} \Rightarrow C_{\text{mère}} = \frac{1,825}{36,5} = \underline{5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$2. V_{\text{mère}} = \frac{C_{\text{fille}} \times V_{\text{fille}}}{C_{\text{mère}}} \Rightarrow V_{\text{mère}} = \frac{2,0 \cdot 10^{-2} \times 50}{5,00 \cdot 10^{-2}} = \underline{20 \text{ mL}}$$

3. A l'aide d'une pipette jaugée de 20 mL, on prélève 20 mL de solution mère que l'on verse dans une fiole jaugée de 50 mL. On y ajoute alors de l'eau distillée pour que la fiole soit remplie à moitié. On bouche et on agite. On retire le bouchon et ajoute l'eau distillée jusqu'à ce que le niveau atteigne le trait de jauge de 50 mL. On bouche et on agite. La solution est prête.



POUR ALLER PLUS LOIN

Pour visualiser la préparation de solutions, aller sur le site <http://culturesciences.chimie.ens.fr/>. Dans la zone de recherche, taper « fiole jaugée » puis valider. Choisir ensuite la vidéo nommée « préparation ou dilution d'une solution à l'aide d'une fiole jaugée ».

A voir sur youtube ou culturesciences, voici les liens pour s'y rendre :

YouTube: <https://www.youtube.com/watch?v=qnb7J5mqVAQ>



LES TITRAGES ACIDO-BASIQUES AVEC SUIVI pH- MÉTRIQUE

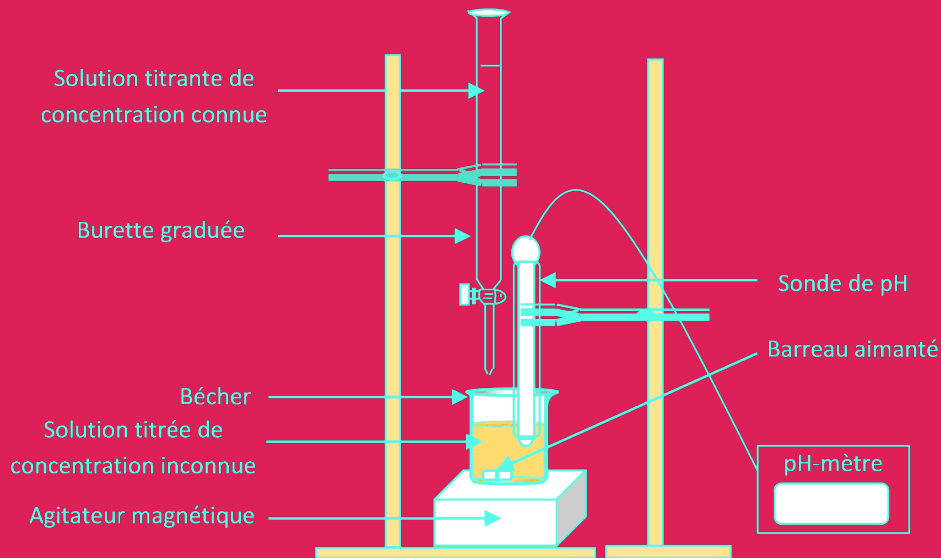
Dispositif expérimental

- Un titrage acido-basique avec suivi pH-métrique consiste à **mesurer le pH du milieu réactionnel après chaque ajout régulier de solution titrante**.
- La **solution titrante** (solution d'acide fort ou de base forte) est placée dans **une burette graduée**. Sa concentration est connue.
- Un volume précis (prélevé à l'aide d'une pipette jaugée) de **solution titrée** est placé **dans un bécher**.
- Une **sonde de pH** reliée au pH-mètre est placée dans le bécher. Pour immerger la sonde, on ajoute de l'eau distillée. Cela ne modifie pas la quantité de matière d'espèce acide ou basique présente dans la solution titrée. *Ce volume d'eau ajouté ne sera pas à prendre en compte dans les calculs de quantité de matière ou de concentration de la solution titrée.*
- Un agitateur magnétique permet d'homogénéiser le mélange réactionnel présent dans le bécher.



L'ESSENTIEL

Schéma de montage d'un titrage par suivi pH-métrique



04

LES TITRAGES ACIDO-BASIQUES AVEC SUIVI pH-METRIQUE

Réaction de titrage et équivalence

- **L'équivalence** d'un titrage correspond à l'état du système chimique pour lequel les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.
- A l'équivalence :
 - Il y a changement de réactif limitant.
 - Les **quantités de matière des réactifs titrant et titré sont nulles** car les réactifs sont entièrement consommés. Seuls les produits formés sont présents.
 - Le volume de solution titrante versé est le **volume équivalent V_e** .



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

Afin de déterminer la concentration C_B en ions hydrogénocarbonate $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$ d'une eau minérale, on réalise un titrage acido-basique avec suivi pH-métrique. Pour cela, on introduit dans un bécher un volume V_B d'eau minérale et on remplit la burette avec une solution d'acide chlorhydrique de concentration C_A . On ajoute progressivement (mL par mL) l'acide chlorhydrique dans le bécher et on mesure, après chaque ajout, le pH du mélange. (La réaction qui se produit est totale).

- Ecrivez la réaction de titrage et dresser le tableau d'avancement associé qui permet de décrire l'état du système pour une quantité d'acide chlorhydrique versée n_A , versé = $C_A \cdot V_A$.

➤ Tableau d'avancement

| | Réaction de titrage | $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | | | |
|---|--|--|---|----------------|-------|
| | Avancement (mol) | Quantités de matière (mol) | | | |
| Etat initial | 0 | $n_{\text{B},0} = C_{\text{B}} \cdot V_{\text{B}}$ | $n_{\text{A,versé}} = C_{\text{A}} \cdot V_{\text{A}}$ | 0 | Excès |
| Etat final après ajout d'un volume d'acide V_{A} | $x_{\text{f}} = x_{\text{max}}$ (Réaction totale) | $n_{\text{B}} = n_{\text{B},0} - x_{\text{f}}$ $n_{\text{B}} = C_{\text{B}} \cdot V_{\text{B}} - x_{\text{f}}$ | $n_{\text{A}} = n_{\text{A,versé}} - x_{\text{f}}$ $n_{\text{A}} = C_{\text{A}} \cdot V_{\text{A}} - x_{\text{f}}$ | x_{f} | Excès |

Composition du système après ajout d'un volume V_{A}

- Composition du système
 - Avant l'équivalence, le réactif titrant ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$) est totalement consommé car il réagit avec le réactif titré ($\text{HCO}_3^-(\text{aq})$).
 - $n_{\text{A}} = n_{\text{A,versé}} - x_{\text{f}} = 0$ (réactif limitant) ; $n_{\text{B}} = n_{\text{B},0} - x_{\text{f}}$; $n(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = x_{\text{f}}$; eau en excès
 - A l'équivalence (indiquée par « e »), seuls les produits sont présents.
 - $n_{\text{A}} = n_{\text{A,e}} - x_{\text{f}} = 0$; $n_{\text{B}} = n_{\text{B},0} - x_{\text{f}} = 0$; $n(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = x_{\text{f}}$; eau en excès
 - $x_{\text{f}} = n_{\text{B},0} = n_{\text{A,e}}$ = quantité de matière de A versé à l'équivalence
 - Après l'équivalence, le réactif titré devient le réactif limitant. Il n'est plus présent dans le milieu réactionnel donc lors l'ajout de réactif titrant, il n'y a plus de réaction.
 - $n_{\text{A}} = n_{\text{A,versé}} - n_{\text{A,e}}$; $n_{\text{B}} = 0$; $n(\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})) = x_{\text{f}} = n_{\text{A,e}}$; eau en excès

Détermination de la concentration inconnue C_{B}

- A l'équivalence : $n_{\text{B},0} = n_{\text{A,e}}$ ou $C_{\text{B}} \cdot V_{\text{B}} = C_{\text{A}} \cdot V_{\text{A,e}}$
- La quantité de matière $n_{\text{B},0}$ de la solution titrée se calcule donc avec la formule : $n_{\text{B},0} = C_{\text{A}} \cdot V_{\text{A,e}}$
- La concentration C_{B} de la solution titrée se calcule donc avec la formule : $C_{\text{B}} \cdot V_{\text{B}} = C_{\text{A}} \cdot V_{\text{A,e}}$

⇒ L'objectif du titrage est donc de déterminer, à partir de l'exploitation des mesures de pH effectuées, le volume de solution titrante nécessaire pour atteindre l'équivalence ($V_{\text{A,e}}$).



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

- On réalise le titrage acido-basique **colorimétrique** (titrage moins précis qu'un titrage pH-métrique) de 10 mL d'une solution S d'acide éthanóïque ($\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$) par une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$) de concentration en soluté apporté égale $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Le volume équivalent est repéré par le changement de couleur de la phénolphtaléine, indicateur coloré ajouté initialement à la solution S en très faible quantité (quelques gouttes). La forme acide de la phénolphtaléine est incolore et sa forme basique est rose. La zone de virage est comprise entre $\text{pH} = 8,2$ et $\text{pH} = 9,6$.
- Lors de l'ajout d'hydroxyde de sodium, on observe un changement de coloration du mélange réactionnel pour un volume versé de solution d'hydroxyde de sodium égal à 8 mL.

Donnée : pour ce type de titrage, le pH à l'équivalence est environ égal à 8,5.

1. Justifiez l'utilisation de la phénolphtaléine en tant qu'indicateur coloré de ce titrage.

2. Ecrivez l'équation de réaction du titrage

3. Déterminez la quantité de matière d'acide éthanóïque présente dans la solution S.

4. Déterminez la concentration molaire d'acide éthanóïque de la solution S.



L'ESSENTIEL

- L'**équivalence** d'un titrage correspond à l'état du système chimique pour lequel les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. Les quantités de matière des réactifs sont toutes les deux nulles. Le volume de solution titrante versé est alors appelé **volume équivalent**. Il est noté V_e .
- A l'équivalence : $n_{\text{réactif titrant}} = n_{\text{réactif titré}} \Rightarrow C_{\text{réactif titrant}} \times V_e = C_{\text{réactif titré}} \times V_{\text{réactif titré}}$
Il est alors possible de déterminer la quantité de matière et/ou la concentration de réactif titré.

POUR ALLER PLUS LOIN ...

A l'aide d'un langage de programmation, déterminer l'évolution des quantités de matière des espèces chimiques du milieu réactionnel en fonction du volume versé de solution titrante. Pour cela, retranscrire le tableau d'avancement du cours en langage de programmation.



LES TITRAGES ACIDO-BASIQUES AVEC SUIVI pH- MÉTRIQUE

Courbe de suivi pH-métrique

- Au cours d'un titrage acido-basique par suivi pH-métrique, on mesure le pH du milieu réactionnel après chaque ajout de solution titrante afin de suivre son évolution.
- On trace ensuite **la courbe de titrage pH-métrique**, soit la courbe représentant **l'évolution du pH en fonction du volume de solution titrante versé** $\text{pH} = f(V_{\text{solution titrante}})$.
 - La courbe de titrage présente une brusque variation de pH appelée **saut de pH**. Le point de la courbe correspond à l'équivalence ou **point équivalent (V_e ; pH_e)** se situe dans la zone du saut de pH.
 - Les schémas 1 et 2 ci-dessous représentent l'allure de la courbe de titrage obtenue lors du titrage d'une base (schéma 1) ou d'un acide (schéma 2).

Schéma 1

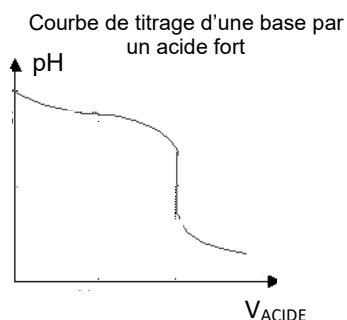
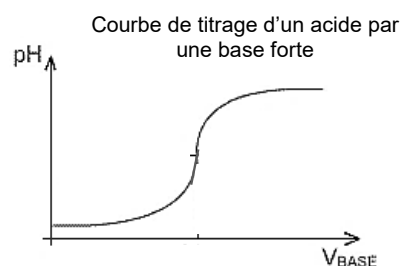


Schéma 2

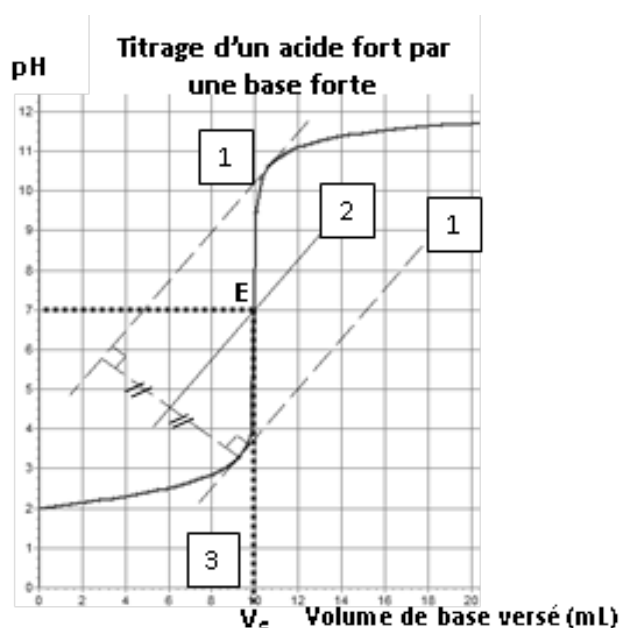


- L'équivalence correspondant au point où **la variation de pH est la plus grande**, soit le point où le coefficient directeur de la tangente à la courbe passe par un maximum.

Deux méthodes qui permettent de repérer le point équivalent

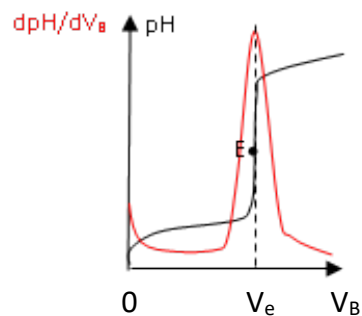
- La **méthode des tangentes** est une méthode basée sur la construction géométrique suivante :

1. Tracez les deux tangentes à la courbe. Celles-ci sont parallèles entre elles et situées de part et d'autre du point d'équivalence.
2. Tracez la droite parallèle à ces deux tangentes et située à distances égales de celles-ci. Cette droite coupe la courbe de titrage au point équivalent (point E).
3. Repérez le volume équivalent sur l'axe des abscisses.



➤ La **méthode de la dérivée** consiste à tracer, à l'aide d'un logiciel, la représentation de la dérivée de la fonction pH en fonction du volume de solution titrante ($\frac{dpH}{dV_B} = f(pH)$).

- Cette courbe passe par un **extremum dont l'abscisse correspond au volume équivalent**.



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

Le tableau ci-dessous regroupe les mesures de pH effectuées lors du suivi pH-métrique du titrage des ions hydrogencarbonate $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$ dans 50 mL d'eau minérale (en concentration C_B) par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

| Va en mL | pH |
|----------|-----|
| 0 | 6,6 |
| 1 | 6,6 |
| 2 | 6,5 |
| 3 | 6,5 |
| 4 | 6,5 |
| 5 | 6,4 |
| 6 | 6,4 |
| 7 | 6,4 |
| 8 | 6,3 |
| 9 | 6,3 |
| 10 | 6,2 |
| 11 | 6,1 |
| 12 | 5,9 |
| 12,5 | 5,5 |
| 13 | 5,2 |
| 13,5 | 4,6 |
| 14 | 3,6 |
| 14,5 | 3,2 |
| 15 | 3,1 |
| 16 | 3 |
| 17 | 2,9 |
| 18 | 2,8 |
| 19 | 2,7 |
| 20 | 2,6 |
| 21 | 2,5 |
| 22 | 2,5 |

- Tracez la courbe de titrage représentant le pH en fonction du volume d'acide versé. Pour cela, utiliser un tableur (comme Excel par exemple).
 - Dans la cellule A1, taper « Va en mL ».
 - Dans la cellule B1, taper « pH ».
 - Dans les cellules A2 à A27, rentrer les valeurs de volume.
 - Dans les cellules B2 à B27, rentrer les valeurs de pH.
 - Sélectionnez l'ensemble des cellules (A1 à A27 et B1 à B27). Cliquez sur « insertion » et sélectionnez « nuage de points ».
 - La courbe de titrage s'affiche à l'écran.
 - En cliquant sur le graphique et sur l'onglet « disposition », vous pouvez modifier son style (couleur et style des points, quadrillage, titre, titre des axes, valeur des axes ...).
 - Donnez un titre à la courbe et aux axes.
 - Imprimez la courbe.
 - Reliez les points entre eux de façon à obtenir une courbe relativement lisse.
 - Appliquez la méthode des tangentes et repérez le point équivalent.
- Déterminez alors le volume équivalent V_e .
- Calculez la concentration molaire en ions hydrogencarbonate $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$ de l'eau minérale.
- Calculez le titre massique des ions hydrogencarbonate $\text{HCO}_3^-_{(aq)}$ de l'eau minérale ($M(\text{HCO}_3^-) = 61,0 \text{ g.mol}^{-1}$)

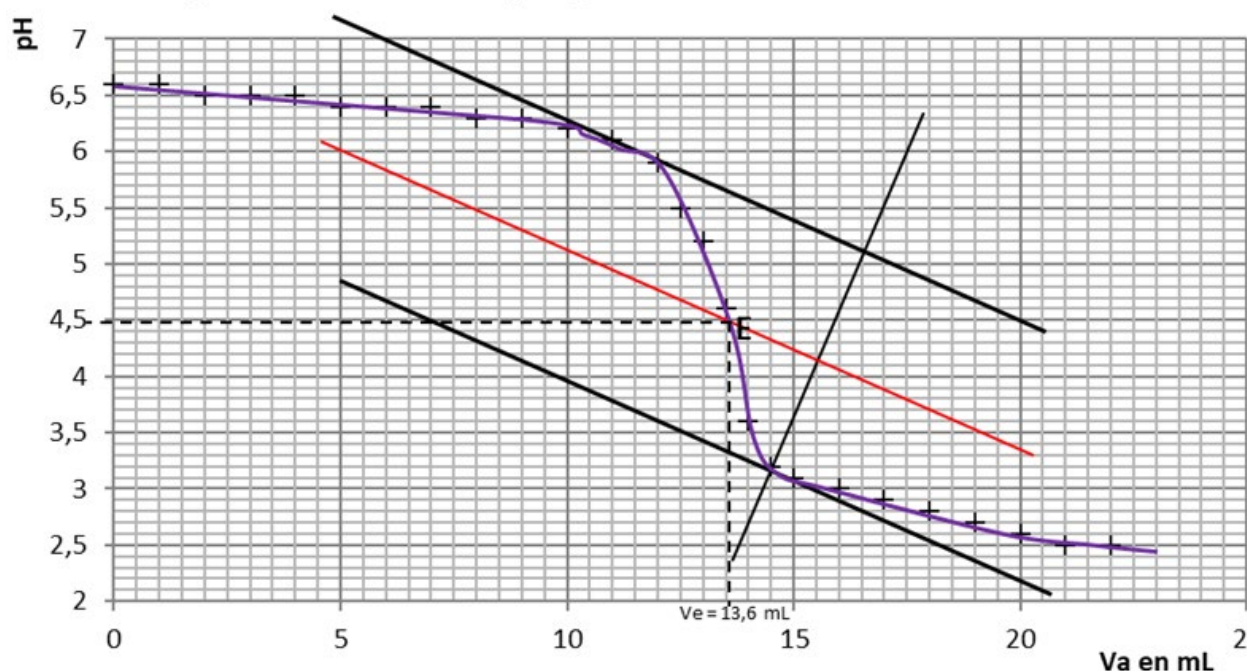
5. Calculez la masse d'ions hydrogencarbonate HCO_3^- (aq) présente dans l'échantillon d'eau minérale testé.

.....

.....

.....

1. **Titration des ions des ions hydrogencarbonate dans une eau minérale**



2. Avec la méthode des tangentes, on trouve : $V_e = 13,6 \text{ mL}$

Remarque : Pour déterminer V_e , il est possible de mesurer à la règle, la distance horizontale entre ;

- 0 et 20 mL par exemple = z cm
- 0 et $V_e = y$ cm

Puis, de réaliser un produit en croix : $V_e = \frac{y \text{ cm} \times 20}{z \text{ cm}}$

3. A l'équivalence : $C_B = \frac{C_A \cdot V_e}{V_B} \Rightarrow C_B = \frac{2,0 \cdot 10^{-2} \times 13,6}{50} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

4. Titre massique : $c_{m,B} = C_B \times M(\text{HCO}_3^-) \Rightarrow c_{m,B} = 5,4 \cdot 10^{-3} \times 61,0 = 0,33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

5. Masse d'ions HCO_3^- dans 50 mL d'eau minérale :

$c_{m,B} = \frac{m_B}{V_B} \Rightarrow m_B = c_{m,B} \times V_B \Rightarrow m_B = 0,33 \times 50 \cdot 10^{-3} \approx 0,17 \text{ g} \approx 17 \text{ mg}$



L'ESSENTIEL

- La **courbe de titrage pH-métrique** représente l'évolution du pH en fonction du volume de solution titrante versé $\text{pH} = f(V_{\text{solution titrante}})$. Elle présente un saut de pH dans lequel se situe le point équivalent.
- Il y a deux méthodes pour déterminer la position du point équivalent et notamment le volume équivalent.
 - La **méthode des tangentes** basée sur le tracé des deux tangentes à la courbe et parallèles entre elles.
 - La **méthode de la dérivée** basée sur le tracé de la courbe représentant la fonction dérivée de la fonction pH en fonction du volume. La courbe passe par un extremum correspondant à l'équivalence.



POUR ALLER PLUS LOIN

Pour plus d'informations sur l'expérience de titrage par suivi pH-métrique et pour visualiser le tracé d'une courbe de titrage et son exploitation,

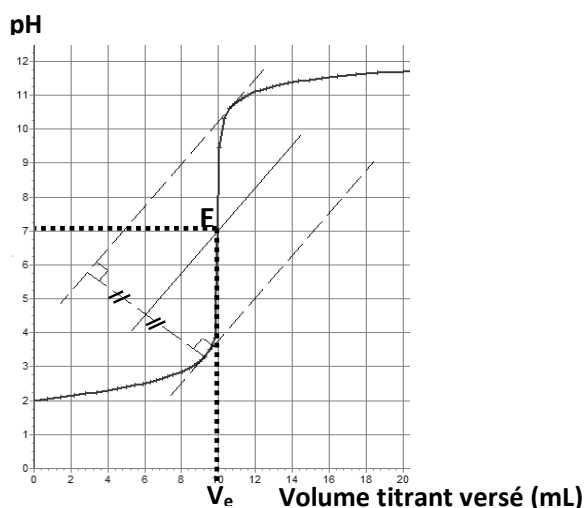
Youtube : https://www.youtube.com/watch?v=vXbXQ9_ED10

LE TEMPS DU BILAN

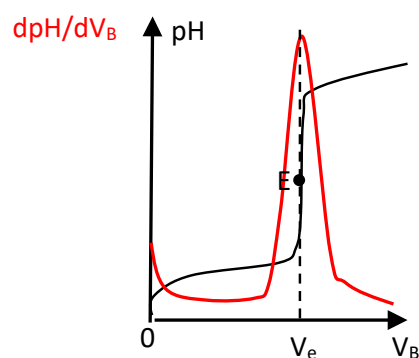
- La préparation d'une solution peut se faire par dissolution d'un soluté liquide ou solide dans un solvant ou par dilution d'une solution mère.
- Pour déterminer la quantité de soluté à prélever ou de solution mère à diluer, il faut combiner les formules de concentration, quantité de matière, voire de densité.
 - Concentration (ou titre) massique : $c_m = \frac{m_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}}$ en g.L⁻¹
 - Concentration molaire $C = \frac{n_{\text{soluté}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{c_m}{M_{\text{soluté}}}$ en mol.L⁻¹
 - Lors d'une dilution : $C_{\text{mère}} \times V_{\text{mère}} = C_{\text{filie}} \times V_{\text{filie}}$
- Un titrage acido-basique avec suivi pH-métrique permet de déterminer la quantité de matière ou la concentration en espèce acide ou basique d'une solution titrée par l'analyse de l'évolution du pH lors de l'ajout régulier d'une solution titrante.
- La réaction support du titrage est une transformation acide-base qui doit être rapide, totale et unique.
- La courbe de titrage correspond au tracé de la courbe de l'évolution du pH en fonction du volume de solution titrante. Celle-ci présente un saut de pH contenant un point particulier appelé équivalence. L'équivalence d'un titrage correspond à l'état du système chimique pour lequel les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

A l'équivalence : $n_{\text{réactif titrant}} = n_{\text{réactif titré}} \Rightarrow C_{\text{réactif titrant}} \times V_e = C_{\text{réactif titré}} \times V_{\text{réactif titré}}$

- V_e est le volume équivalent ou volume de solution titrante ajouté pour atteindre l'équivalence.
- Le volume équivalent est déterminé à partir de la courbe de titrage, sur laquelle on applique la méthode des tangentes ou la méthode de la dérivée.



Méthode des tangentes



Méthode de la dérivée

Nous allons aborder une série d'exercices afin de vérifier vos connaissances. Les exercices sont classés par ordre d'approfondissement croissant. Les réponses aux exercices se situent en fin de manuel.

Pour tous les exercices, sauf indication contraire, la température est de 25°C et le produit ionique de l'eau K_e est égal à 10^{-14} .

EXERCICE

24

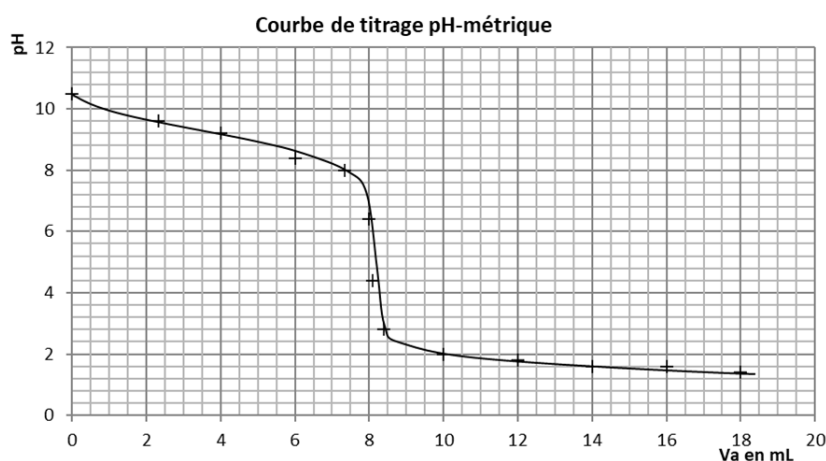
Pour chacune des questions suivantes, repérez la seule proposition vraie.

- Lors d'un titrage :
 - La solution titrante est placée dans une pipette graduée.
 - La solution titrée est celle dont la concentration est inconnue.
 - Le réactif limitant est toujours le réactif titrant.
 - La réaction support du titrage doit être lente et totale.
- A l'équivalence d'un titrage acido-basique :
 - Il y a changement de réactif limitant.
 - La quantité de réactif titré a diminué de moitié.
 - Le pH est égal à 7.
 - Le pH varie peu autour de ce point.
- A propos du titrage avec suivi pH-métrique :
 - Il s'agit d'une méthode d'analyse physique de la solution titrée.
 - La courbe de titrage correspond au tracé du pH en fonction du volume de solution titrée versé.
 - La courbe de titrage est linéaire.
 - Le volume équivalent peut être repéré sur la courbe en appliquant la méthode des tangentes.

EXERCICE

25

Afin de déterminer la concentration d'une solution aqueuse d'amine (notée $R-NH_2$), on réalise un titrage pH-métrique. Pour cela, on place dans un bécher 10 mL de solution d'amine que l'on titre par une solution d'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)}$, $Cl^-_{(aq)}$) de concentration $C_A = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$. On ajoute de 30 mL d'eau distillée pour immerger la sonde de pH. La courbe de titrage obtenue est représentée ci-contre. La masse molaire de l'amine est : $M = 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.



- Ecrivez l'équation de la réaction support du titrage.

.....

.....

.....

2. Déterminez le volume versé à l'équivalence.

.....

3. Décrivez qualitativement la composition du mélange réactionnel à l'équivalence.

.....

.....

.....

4. Calculez la concentration molaire de la solution d'amine.

.....

.....

5. Calculez le titre massique de la solution d'amine.

.....

EXERCICE

26

On titre un volume V_A d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}, \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$), de concentration en soluté (HCl) apporté inconnue, par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration en soluté apporté $C_B = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le volume de soude versé pour atteindre l'équivalence est de 12,8 mL.

1. Ecrivez l'équation de la réaction de formation de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

.....

2. Déterminez la relation entre la concentration en soluté apporté de la solution d'acide chlorhydrique et la concentration en ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$ en solution.

.....

.....

.....

3. Déterminez la relation entre C_B et la concentration en ions hydroxyde $\text{OH}^-_{(\text{aq})}$ de la solution d'hydroxyde de sodium.

.....

.....

.....

.....

4. Ecrivez l'équation de la réaction de titrage.

.....

.....

.....

5. Calculez la concentration molaire en soluté apporté de la solution d'acide chlorhydrique.

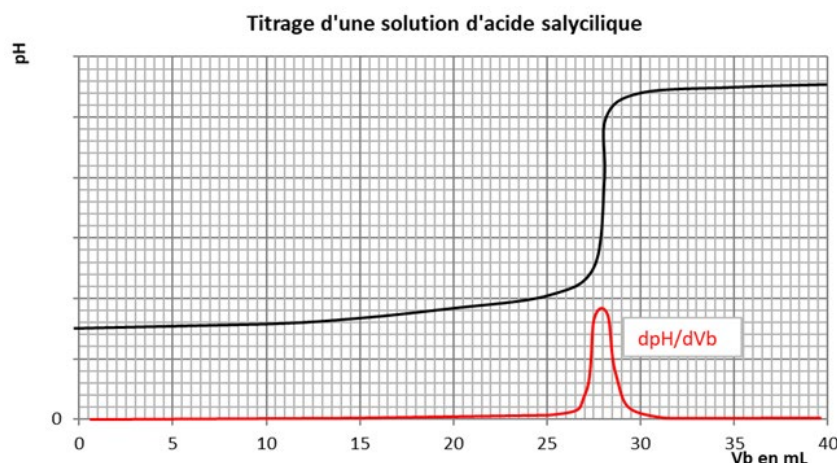
.....

.....

EXERCICE

27

L'acide salicylique (noté AH) est un acide faible permettant la préparation de l'acide acétylsalicylique plus connu sous le nom d'aspirine. La masse molaire de l'acide salicylique est égale à $138,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. On se propose de déterminer la concentration d'une solution aqueuse d'acide salicylique (solution S) obtenue par dissolution d'une masse m d'acide salicylique dans l'eau. Pour cela, on introduit 20 mL de cette solution dans un bécher, que l'on titre par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le suivi pH-métrique permet d'obtenir la courbe de titrage ci-après sur laquelle est tracée en rouge la fonction dérivée dpH/dV_b en fonction du volume versé de solution d'hydroxyde de sodium (V_b).



1. Quels sont les réactifs titrant et titré ?

.....

.....

.....

2. Ecrivez l'équation de la réaction support du titrage.

.....

.....

3. Déterminez graphiquement le volume équivalent.

.....

.....

4. Déterminez la relation à l'équivalence entre la quantité initiale d'acide salicylique de la solution S et la quantité de matière de réactif titrant ajouté à l'équivalence.

5. En déduire la concentration molaire en acide salicylique apporté de la solution S.

6. Déterminez la masse m d'acide salicylique dissoute pour obtenir la solution S.

EXERCICE

28

On réalise le titrage d'un volume $V_B = 5,0$ mL d'une solution d'ammoniac $\text{NH}_3(\text{aq})$ par une solution d'acide chlorhydrique de pH égal à 1,7. La concentration en soluté apporté de la solution d'ammoniac est $C_B = 3,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. On note V_A , le volume versé de solution d'acide chlorhydrique et C_A , sa concentration en soluté apporté.

Donnée : $\text{p}K_A(\text{NH}_4^+(\text{aq})/\text{NH}_3(\text{aq})) = 9,2$

1. Calculez la concentration en ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ de la solution d'acide chlorhydrique.

2. Ecrivez l'équation de la réaction de titrage.

3. Déterminez le volume d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence.

4. Pour un volume d'acide chlorhydrique versé de 3,0 mL, le pH mesuré est de 9,4. On note x_f l'avancement final de la réaction de titrage après cet ajout.

a) Donnez l'expression de l'avancement maximal de la réaction de titrage en fonction de C_A et V_A .
Pour cela, aidez-vous d'un tableau d'avancement.

b) Exprimez les concentrations à l'équilibre $[\text{NH}_{3(\text{aq})}]$ et $[\text{NH}_4^+(\text{aq})]$ en fonction de x_f , C_A , V_A , C_B et V_B .

c) Donnez la relation entre les concentrations des espèces présentes et le pH.

d) Exprimez le rapport des concentrations $[\text{NH}_{3(\text{aq})}]/[\text{NH}_4^+(\text{aq})]$ en fonction du pH et du pK_A du couple.

e) En déduire l'expression de x_f en fonction de pK_A , C_B , V_B et pH.

- f) Calculez x_f et comparer sa valeur à celle de l'avancement maximal x_{\max} . Peut-on considérer cette réaction comme étant quasi totale ?

.....

.....

.....

.....

.....

.....

- g) Pour quelle valeur de V_A a-t-on une valeur de pH telle que $\text{pH} = \text{pK}_A$? Comparer cette valeur à celle du volume équivalent.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

EXERCICE

29

Idée issue de du baccalauréat 2014, Pondichéry

Le lait est un mélange complexe qui contient notamment de l'eau, des glucides, des protides, des sels minéraux des vitamines ... Un lait de vache frais ne contient que peu d'acide lactique. Son pH est voisin de 6,7. En présence de bactéries lactiques, une partie du lactose contenu dans le lait est transformée en acide lactique. Moins le lait est frais, plus il contient d'acide lactique. C'est pourquoi, l'acidité du lait nous renseigne sur son état de fraîcheur.

Données :

- Masse molaire de l'acide lactique : $M_{\text{acide lactique}} = 90 \text{ g.mol}^{-1}$

- Zone de virage d'indicateurs colorés :

| Indicateur coloré | Zone de virage |
|---------------------|----------------|
| Hélianthine | 3,1 - 4,4 |
| Bleu de bromothymol | 6,2 - 7,6 |
| Phénolphtaléine | 8,0 - 9,9 |

1. La formule semi-développée de l'acide lactique est : $\text{CH}_3\text{-CHOH-CO}_2\text{H}$. Le pK_A du couple associé à l'acide lactique est de 3,86.

a) Rappelez la définition d'un acide selon Brønsted et justifier que cette molécule est acide.

b) Ecrivez la formule semi-développée de la base conjuguée de l'acide lactique.

c) Quelle est l'espèce prédominante dans le lait de vache frais ? Justifiez.

d) Donnez l'expression de la constante d'acidité K_A de ce couple et calculer sa valeur.

2. Pour savoir si le lait est frais, on le dose avec de la soude. Pour réaliser le titrage, on introduit dans un erlenmeyer $V_A = 10,0$ mL de lait, environ 150 mL d'eau distillée et 10 gouttes d'un indicateur coloré. On met en route l'agitation magnétique et on verse de la soude de concentration $C_B = 8,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. L'indicateur coloré change de couleur quand on a versé $V_E = 8,1$ mL de soude.

a) Ecrivez l'équation de la réaction support du titrage.

b) Définissez l'équivalence.

c) Quel indicateur coloré faut-il utiliser sachant que le pH à l'équivalence se situe aux alentours de 8,5 ? Justifiez.

d) Calculez la concentration en acide lactique de ce lait.

e) Pourquoi n'est-il pas nécessaire de connaître le volume d'eau distillée avec précision ?

3. L'acidité d'un lait s'exprime en degré Dornic. Un degré Dornic ($^{\circ}\text{D}$) correspond à 0,10 g d'acide lactique par litre de lait. Un lait frais a une acidité inférieure à 18°D .

a) Calculez la masse d'acide lactique dans 1,0 L de lait utilisé et exprimer l'acidité en degré Dornic.

b) Le lait dosé est-il frais ?

EXERCICE

30

D'après baccalauréat Réunion, 2010

Le fruit de la rose ou de l'églantier est nommé cynorhodon. Il est très utilisé en phytothérapie pour prévenir la fatigue et renforcer les défenses immunitaires. Il contient des tanins, les vitamines A et B et il est aussi très riche en vitamine C ou acide ascorbique. On trouve en pharmacie de l'extrait de cynorhodon sous forme de gélules. On notera l'acide ascorbique sous la forme AH, acide du couple AH/A⁻. On désire comparer l'apport en vitamine C d'une gélule de cynorhodon, produit naturel, avec celui d'un comprimé de type Laroscorbine 500[®], produit de synthèse. Pour cela, on détermine par titrage, la quantité d'acide ascorbique présente dans une gélule.

Protocole expérimental : On dissout dans l'eau, le contenu d'une gélule de cynorhodon dans une fiole jaugée de 100,0 mL. Puis, on réalise le titrage pH-métrique du contenu de la fiole à l'aide d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données : Masses molaires atomiques : $M_H = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_C = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

1. Calculez la masse molaire moléculaire de l'acide ascorbique notée M_{AH} .

2. Écrivez l'équation de la réaction support du titrage.

3. L'équivalence acido-basique.

a) Définissez par une phrase l'équivalence acido-basique.

b) Donnez la relation entre les quantités de matière des réactifs introduits à l'équivalence.

4. Le suivi du titrage permet le tracé de la courbe fournie en annexe.

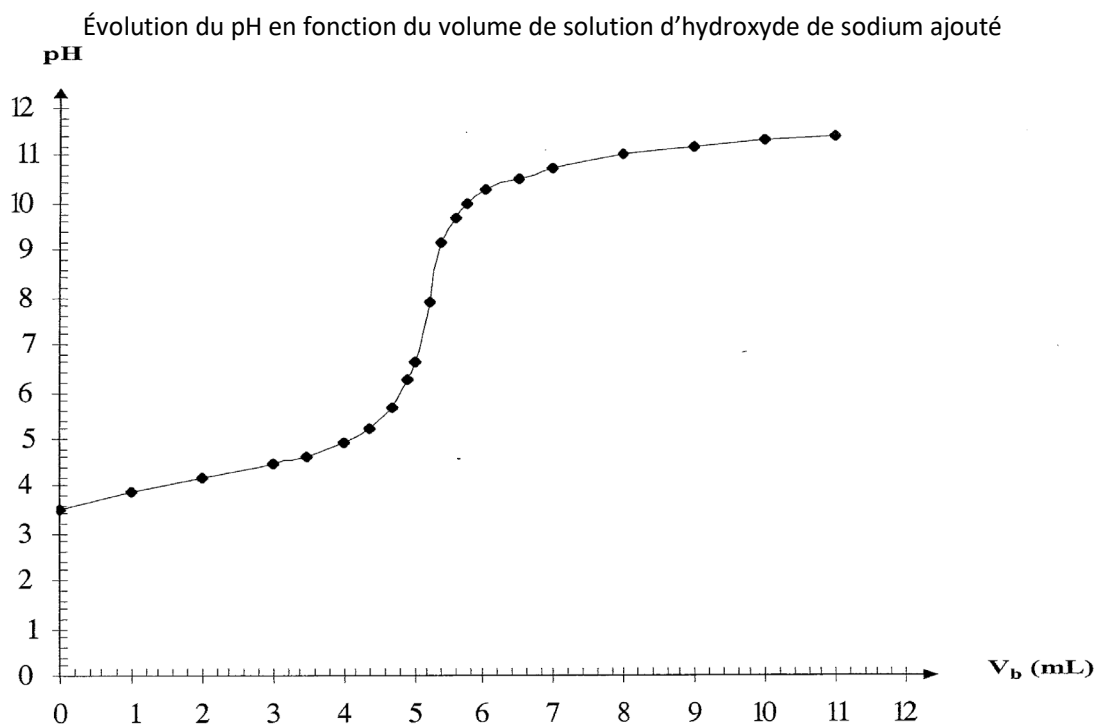
a) En précisant la méthode employée, déterminer les coordonnées du point d'équivalence de ce titrage.

b) En déduire la quantité de matière en acide ascorbique n_{AH} contenue dans une gélule de cynorhodon.

c) En déduire la masse m_{AH} d'acide ascorbique présente dans une gélule.

d) Un comprimé de Laroscorbine 500[®] contient 500 mg d'acide ascorbique. Quel est, entre la gélule de cynorhodon et le comprimé de Laroscorbine, le composant le plus riche en vitamine C ?

Annexe :



EXERCICE

31

Document 1 : La digestion dans l'estomac

Les aliments, après ingestion, subissent quelques transformations sous l'effet de la salive et de la mastication puis passent dans l'œsophage. Le bol alimentaire se retrouve alors dans l'estomac où il est malaxé, pétri et mélangé au suc gastrique pour être transformé en bouillie. L'estomac est ainsi le lieu de transformations chimiques. Une des substances sécrétées par l'estomac afin de favoriser la digestion est l'acide chlorhydrique.

La forte acidité du suc gastrique est due à l'acide chlorhydrique présent. Le principal rôle de l'acide chlorhydrique est d'intervenir dans la digestion des protéines. L'acide chlorhydrique agit aussi sur certains sucres en commençant leur dégradation. Cet acide a par ailleurs un rôle antiseptique : il détruit la majorité des bactéries qui pourraient pénétrer dans le tube digestif en même temps que les aliments.

Document 2 : Pourquoi trop d'acidité ?

L'estomac est capable de gérer la production d'acide chlorhydrique, selon les besoins du moment. Les aliments protéiques et l'alcool favorisent la sécrétion d'acide chlorhydrique. La quantité d'acide chlorhydrique augmente aussi sous l'effet du stress, de certains médicaments et lors de l'usage du tabac.

Document 3 : Le recours aux médicaments antiacides

Les médicaments antiacides d'action locale permettent de diminuer ou de neutraliser l'acidité du suc gastrique. Les antiacides sont parfois associés aux alginates, des substances formant un gel visqueux qui surnage dans l'estomac. Leur effet est immédiat, mais parfois de courte durée. Lorsque les symptômes se produisent plus d'une fois par semaine, le médecin peut prescrire un inhibiteur de la pompe à protons. Ces médicaments ont un effet prolongé, mais retardé : 2 ou 3 jours de traitement peuvent être nécessaires pour soulager les douleurs.

Le principe actif est un composant des médicaments possédant un effet thérapeutique (qui sert à soigner). Cette espèce chimique est souvent accompagnée d'excipients, substances qui influencent la forme, le goût, la couleur, l'esthétique, la solubilité, mais qui ne servent pas à soigner.

1. Quelle est l'espèce chimique responsable de l'acidité du suc gastrique présent dans l'estomac ?

.....

.....

.....

2. Un antiacide est-il constitué d'une espèce chimique acide ou basique ? Justifiez.

.....

3. Tous les composants d'un médicament soignent-ils ?

.....

.....

4. L'hydrogénocarbonate de sodium $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ est le principe actif d'un médicament antiacide couramment utilisé. Ce comprimé est à dissoudre dans un verre d'eau pour être administré. Un comprimé contient 0,20 mmol de principe actif. L'estomac d'un individu contient 15 mL d'acide chlorhydrique de concentration égale à $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. **L'individu désire neutraliser en totalité l'acide chlorhydrique de son estomac avec le minimum de médicament.**

Données :

- Couples acide-base impliquant l'ion hydrogénocarbonate : $\text{HCO}_3^- (\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$; $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} (\text{aq}) / \text{HCO}_3^- (\text{aq})$
- Le dioxyde de carbone dissous $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} (\text{aq})$ est faiblement soluble dans l'eau.

a) Ecrivez l'équation de la réaction qui se produit dans l'estomac lorsque le médicament agit.

.....

.....

.....

.....

b) Compte tenu des produits formés, quel est l'inconvénient de ce médicament ?

.....

.....

.....

c) Expliquez pourquoi on peut dire que l'équivalence est ici atteinte.

.....

.....

.....

.....

d) Combien de comprimés l'individu devra-t-il ingérer pour neutraliser en totalité l'acide chlorhydrique de son estomac ?

.....

.....

.....

- e) L'individu dissout les comprimés dans 25 mL d'eau. Déterminer la concentration molaire en principe actif de la solution ainsi formée.

- f) Expliquez le danger de ce surdosage.



Vous pouvez maintenant
faire et envoyer le **devoir n°1**

