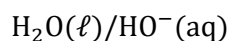
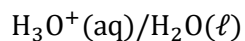


## Force des acides et des bases

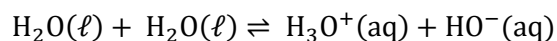
Le produit ionique de l'eau  $K_e$ 

## L'autoprotolyse de l'eau

L'eau appartient à deux couples acide/base :



Dans une réaction acidobasique, un acide d'un couple peut réagir avec la base d'un autre couple. En observant les deux couples précédents, on peut conclure que l'eau  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$  peut réagir sur lui-même puisque qu'il occupe la place de la base dans le premier couple et celle de l'acide dans le deuxième couple. **L'eau  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$  est donc une espèce amphotère,** et l'équation acidobasique s'écrit :



Cette équation s'appelle **l'autoprotolyse** de l'eau.

## Le produit ionique de l'eau

La constante d'équilibre associée à l'autoprotolyse de l'eau s'appelle le **produit ionique** de l'eau. Elle a pour expression :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0} \times \frac{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{c^0}$$

Où  $c^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$

On utilisera souvent l'écriture simplifiée :

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

On définit aussi :

$$\text{p}K_e = -\log(K_e)$$

D'où :

$$K_e = 10^{-\text{p}K_e}$$

La constante  $K_e$  ne dépend que de la température :

Température (°C)	$K_e$
0	$1,1 \times 10^{-15}$
25	$1,0 \times 10^{-14}$
37	$2,4 \times 10^{-14}$
40	$3,0 \times 10^{-14}$
60	$9,6 \times 10^{-14}$

Valeur retenue

L'autoprotolyse de l'eau a lieu dans toutes les solutions aqueuses. Ainsi, toute solution aqueuse contient des ions  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  et  $\text{HO}^-(\text{aq})$ .

Cependant, toutes les solutions aqueuses ne contiennent pas forcément les mêmes concentrations de ces deux ions.

### Diagramme de prédominance des ions

Dans l'eau « **pure** » et dans toute solution **neutre**, les concentrations des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  sont égales :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = [\text{HO}^-]_{\text{éq}}$$

On en déduit alors :

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0}$$

Puis, que :

$$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2$$

Donc :

$$-\log(K_e) = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2)$$

Puis :

$$\text{p}K_e = -2 \times \log([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}})$$

D'où :

$$\text{p}K_e = 2 \times \text{pH}$$

En effet :

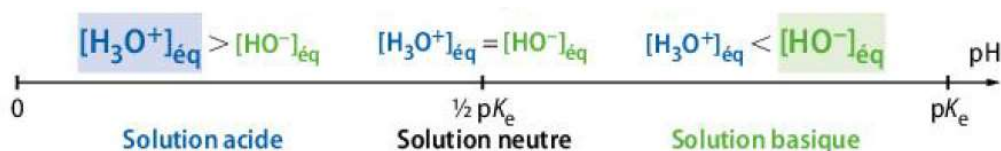
$$\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}})$$

Et alors :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times \text{p}K_e$$

$\text{pH} = 7$  à  $25^\circ\text{C}$  car  $\text{p}K_e = 14$

Diagramme de prédominance pour les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  dans une solution aqueuse, en fonction de son pH :



### Démonstration :

Pour une solution acide,  $[H_3O^+]_{\text{éq}} > [HO^-]_{\text{éq}}$

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} > \frac{K_e}{[H_3O^+]_{\text{éq}}}$$

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}} > K_e$$

$$[H_3O^+]_{\text{éq}}^2 > K_e$$

Rappel :

$$\log(x^n) = n \times \log(x)$$

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} > K_e^{\frac{1}{2}} \Rightarrow [H_3O^+]_{\text{éq}} > \sqrt{K_e}$$

$$\log([H_3O^+]_{\text{éq}}) > \log(K_e^{\frac{1}{2}}) \Rightarrow \log([H_3O^+]_{\text{éq}}) > \frac{1}{2} \times \log(K_e)$$

$$-\log([H_3O^+]_{\text{éq}}) < -\frac{1}{2} \times \log(K_e)$$

$$pH < \frac{1}{2} pK_e$$

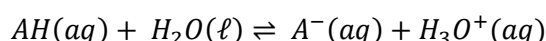
## Réaction d'un acide avec l'eau

### Réaction d'un acide faible avec l'eau

Un acide est appelé faible lorsque sa réaction avec l'eau n'est pas totale, c'est-à-dire que l'avancement final de la transformation est inférieur à l'avancement maximal, ce qui revient à écrire que le taux d'avancement de la transformation est inférieur à 1 :

$$x_f < x_{\max} \Leftrightarrow \tau < 1$$

L'équation de la réaction d'un acide faible AH sur l'eau s'écrit :



Dans ce cas, les réactifs et les produits coexistent à l'état final !

Si on note, C, la concentration de l'acide introduit à l'état *initial*, alors la concentration en ion oxonium sera inférieure à C à l'état *final*. En effet, cela est dû au fait que tout l'acide n'a pas entièrement réagi avec l'eau.

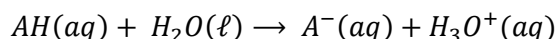
$$[H_3O^+]_f < C$$

### Réaction d'un acide fort avec l'eau

Un acide fort est un acide qui réagit totalement avec l'eau. L'avancement final de la transformation est donc égal (ou quasiment égal) à l'avancement maximal, ce qui revient à dire que le taux d'avancement est égal à 1 :

$$x_f \approx x_{\max} \Leftrightarrow \tau \approx 1$$

L'équation de la réaction d'un acide faible AH sur l'eau s'écrit :



Dans ce cas, le réactif AH n'est plus présent à l'état final.

Par conséquent, si on note C la concentration de l'acide fort introduit à l'état initial, alors la concentration en ion oxonium à l'état final sera égal à C.

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

Avec un acide fort, le pH de la solution se calcule grâce à la relation suivante :

$$pH = -\log(C)$$

Bien évidemment cette relation n'est pas valable pour un acide faible !

La fonction  $\log(x)$  étant une fonction croissante, on a alors pour un acide faible :

$$pH > -\log(C)$$

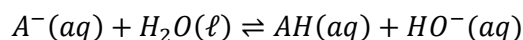
## Réaction d'une base avec l'eau

### Réaction d'une base faible avec l'eau

Une base est appelée faible lorsque sa réaction avec l'eau n'est pas totale, c'est-à-dire que l'avancement final de la transformation est inférieur à l'avancement maximal, ce qui revient à écrire que le taux d'avancement de la transformation est inférieur à 1 :

$$x_f < x_{max} \Leftrightarrow \tau < 1$$

L'équation de la réaction d'une base faible  $A^-$  avec l'eau s'écrit :



Ici encore, les réactifs et les produits coexistent à l'état final.

Si on note C la concentration de la base faible introduite à l'état initial, alors la concentration en ions hydroxyde sera inférieure à C à l'état final :

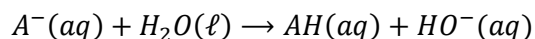
$$[HO^-]_f < C$$

### Réaction d'une base forte avec l'eau

Une base forte est une base qui réagit totalement avec l'eau. L'avancement final de la transformation est donc égal (ou quasiment égal) à l'avancement maximal, ce qui revient à dire que le taux d'avancement est égal à 1 :

$$x_f \approx x_{max} \Leftrightarrow \tau \approx 1$$

L'équation de la réaction d'une base faible avec l'eau s'écrit :



Dans le cas d'une base forte, le réactif  $A^-$  n'est plus présent à l'état final puisqu'il a été entièrement consommé. Si on note  $C$  la concentration de la base forte  $A^-$  introduite à l'état initial, on a alors pour l'état final une quantité d'ion hydroxyde égale  $C$  :

$$[HO^-]_f = C$$

On peut en déduire l'expression de la valeur du pH. En effet, d'après le produit ionique de l'eau, nous avons l'expression qui nous permet d'obtenir la concentration en ion oxonium :

$$K_e = [H_3O^+]_{\text{éq}} \times [HO^-]_{\text{éq}}$$

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[HO^-]_{\text{éq}}}$$

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{C}$$

$$pH = -\log([H_3O^+]_{\text{éq}}) = -\log\left(\frac{K_e}{C}\right)$$

Rappel :  $\log(a \times b) = \log(a) + \log(b)$  et  $\log(a/b) = \log(a) - \log(b)$

$$pH = -\log(K_e) + \log(C)$$

Cette expression n'est pas à connaître par cœur, mais il faut être capable de la redémontrer.

### Constante d'acidité $K_A$ d'un couple acide/base

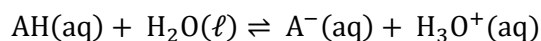
On sait distinguer les acides faibles des acides forts. Néanmoins, il existe une différence entre les acides faibles. En effet, tous ne sont pas aussi faibles, certains acides faibles sont plus forts que d'autres. Le classement des acides faibles peut se faire grâce à la constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau, appelée dans ce cas : constante d'acidité.

Remarque : le classement des acides faibles entre eux revient à classer les bases conjuguées entre elles.

On peut conclure que plus un acide est faible et plus sa base conjuguée sera forte.

## La constante d'acidité $K_A$

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



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

On définit aussi :

$$pK_A = -\log(K_A)$$

$$-pK_A = \log(K_A)$$

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

D'où :

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

## Le classement des acides faibles

A partir du tableau d'avancement d'un acide faible :

Équation	$AH(aq)$	+	$H_2O(\ell)$	$\rightleftharpoons$	$A^-(aq)$	+	$H_3O^+(aq)$
État initial	$n_i = C \times V$		Solvant		0		0
État final ( $x_f$ )	$n_i - x_f$		Solvant		$x_f$		$x_f$

L'état d'équilibre correspond à l'état final.

On peut déduire du tableau d'avancement les relations suivantes :

$$[A^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{V} \quad (1)$$

$$[AH]_{\text{éq}} = \frac{n_i - x_f}{V} = \frac{n_i}{V} - \frac{x_f}{V} = C - [H_3O^+]_{\text{éq}}$$

$$[AH]_{\text{éq}} = C - [H_3O^+]_{\text{éq}} \quad (2)$$

On peut alors injecter les relations (1) et (2) dans l'expression de la constante d'acidité vue précédemment.

D'où :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{C - [H_3O^+]_{\text{éq}}}$$

Après simplification :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{C - [H_3O^+]_{\text{éq}}}$$

N'oublions pas que pour un acide faible, on a toujours :  $[H_3O^+]_{\text{éq}} < C$ , ce qui est rassurant car la constante d'acidité est toujours positive.

D'autre part, il faut bien comprendre que plus l'avancement  $x_f$  de la transformation sera grande et plus la quantité d'ions oxonium produite sera importante, et par conséquent plus la concentration en ion oxonium  $[H_3O^+]_{\text{éq}}$  sera elle aussi importante. Si vous ne comprenez pas, jetez un coup d'œil au tableau d'avancement. Mais, on aura toujours :  $[H_3O^+]_{\text{éq}} < C$ .

Considérons deux espèces différentes d'acides faibles :  $A_1H$  et  $A_2H$ .

On considère que la concentration,  $C$ , en acide introduit à l'état initial est la même pour les deux acides.

On fait l'hypothèse que l'acide faible  $A_1H$  est plus fort que l'acide faible  $A_2H$ .

Problème : On cherche alors à savoir lequel des deux acides a la plus grande constante d'acidité.

Puisque l'acide  $A_1H$  est le plus fort, c'est donc lui qui produira le plus d'ion oxonium  $H_3O^+$ , c'est donc avec cet acide que la solution aura la concentration en ion oxonium  $[H_3O^+]_{\text{éq}}$ , et c'est donc lui qui aura l'avancement final le plus grand. On a donc l'inégalité suivante :

$$x_{f1} > x_{f2} \quad \text{Et} \quad [H_3O^+]_{\text{éq1}} > [H_3O^+]_{\text{éq2}} (*)$$

En élevant au carré, on obtient le numérateur de chacune des constantes d'acidité :

$$[H_3O^+]_{\text{éq1}}^2 > [H_3O^+]_{\text{éq2}}^2 (**)$$

En partant à nouveau de l'inégalité (\*) et en multipliant par -1, on obtient :

$$- [H_3O^+]_{\text{éq1}} < - [H_3O^+]_{\text{éq2}}$$

Puis, en additionnant  $C$  la concentration en acide à l'état initial, on obtient :

$$C - [H_3O^+]_{\text{éq1}} < C - [H_3O^+]_{\text{éq2}}$$

On a deux valeurs positives comme on l'a expliqué précédemment, on peut donc prendre l'inverse :

$$\frac{1}{C - [H_3O^+]_{\text{éq1}}} > \frac{1}{C - [H_3O^+]_{\text{éq2}}} (***)$$

A partir des inégalité (\*\*) et (\*\*\*), on obtient :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq1}}^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq1}}} > \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq2}}^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq2}}}$$

D'où, la conclusion finale :

$$K_{A1} > K_{A2}$$

Ce qui veut dire que plus la constante d'acidité d'un acide faible est grande :

- Plus il sera fort,
- Plus l'avancement final de sa réaction avec l'eau sera grand
- Et plus la concentration en ions oxonium sera grand

La réciproque est aussi vraie !

D'après la relation :  $\text{p}K_A = -\log K_A$ , on en déduit que plus la constante  $K_A$  est grande et plus le  $\text{p}K_A$  sera petit. En effet la fonction  $\log(x)$  est une fonction croissante, et la fonction  $-\log(x)$  est une fonction décroissante.

Remarque : plus  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$  est grande et plus le pH est petit.

Il ne faut pas oublier que l'on a considéré que la concentration,  $C$ , en acide introduit à l'état initial était la même dans les deux cas.

### Forces comparées des acides et des bases faibles

- Un acide AH est d'autant plus fort dans l'eau que sa constante d'acidité est grande et donc que le  $\text{p}K_A$  du couple auquel il appartient est petit.
- Par contre, une base  $A^-$  est d'autant plus forte dans l'eau que la constante d'acidité est petite et donc que le  $\text{p}K_A$  du couple auquel elle appartient est grand.

Remarques :

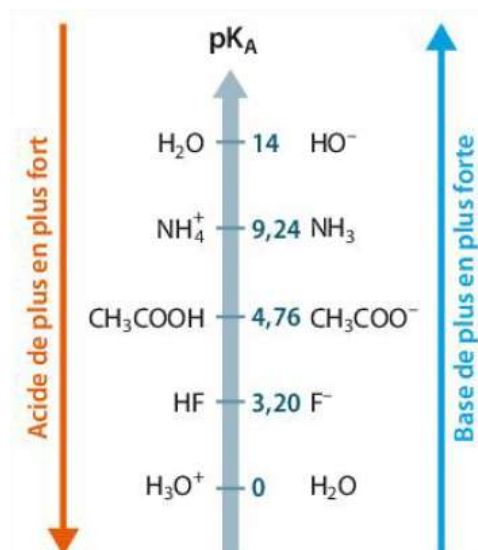
- L'acide le plus fort dans l'eau est l'ion oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$
- La base la plus forte dans l'eau est l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$
- Le  $\text{p}K_A$  varie en sens contraire du  $K_A$ , et vice versa :

$$\text{p}K_{A1} < \text{p}K_{A2} \Leftrightarrow K_{A1} > K_{A2}$$

$$K_{A1} = 10^{-3} \text{ et } K_{A2} = 10^{-4}$$

D'où :

$$\text{p}K_{A1} = 3 \text{ et } \text{p}K_{A2} = 4$$





## Espèce prédominante d'un couple

### Relation pH et $pK_A$

La constante d'acidité associée au couple  $AH/A^-$  s'écrit :

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

Par conséquent :

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

D'où :

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

Et :

$$pK_A = -\log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right) - \log([H_3O^+]_{\text{éq}})$$

Et donc :

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

Et pour finir :

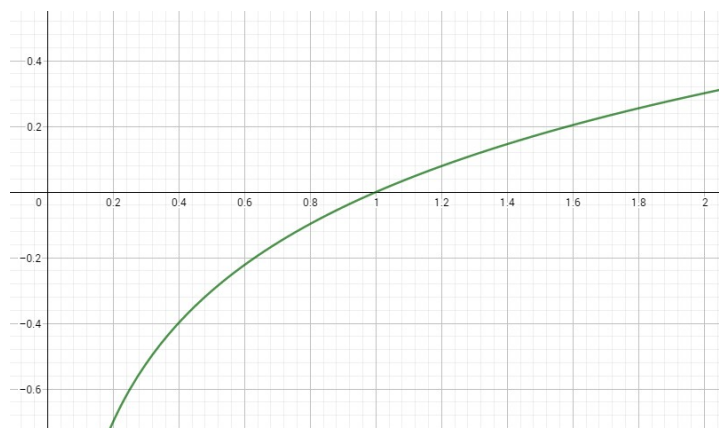
$$\text{pH} = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right)$$

### Diagramme de prédominance d'un couple acide-base

Un diagramme de prédominance d'un couple est un axe sur lequel sont indiqués les domaines de prédominance de l'acide  $AH$  et de la base  $A^-$ , c'est-à-dire les intervalles de pH sur lesquels la concentration de l'un est supérieure à celle de l'autre.

Pour raisonner sur le diagramme de prédominance, il faut savoir que la fonction  $\log(x)$  qui est défini sur l'intervalle  $]0; +\infty[$  est négative sur l'intervalle  $]0; 1[$  et positive sur l'intervalle  $]1; +\infty[$  et aussi que  $\log(1) = 0$ .

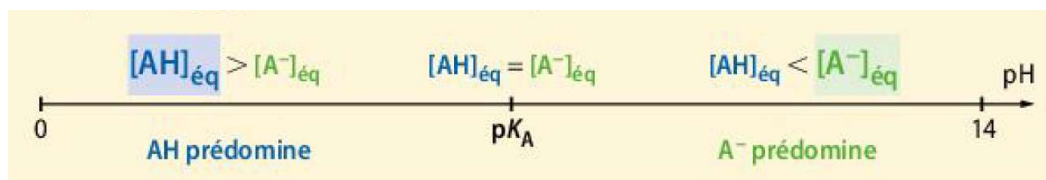
Avec un graphique, on comprend mieux :



D'après la relation établie précédemment, et que vous devez connaître par cœur, on en déduit que :

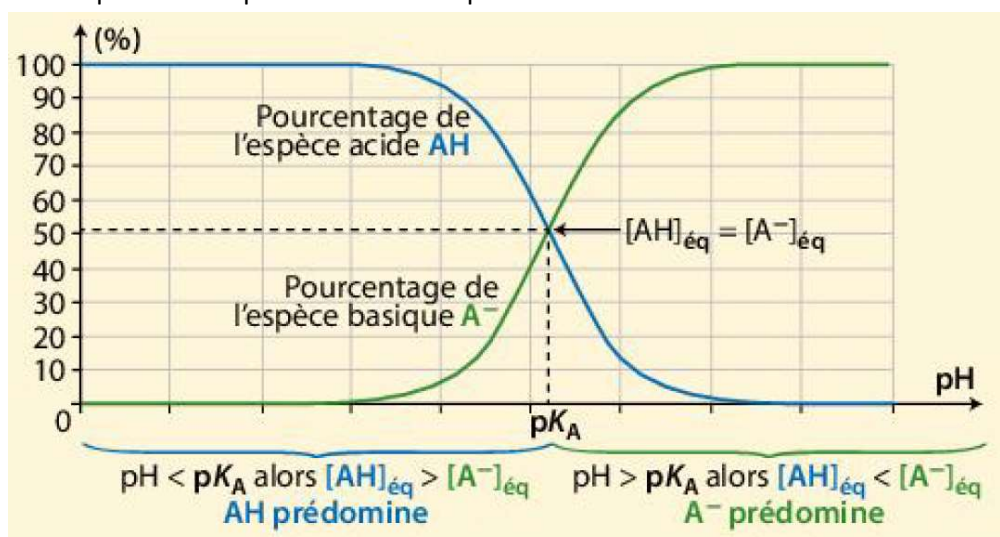
- Si  $\text{pH} < \text{pK}_A \Rightarrow \log \left( \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} \right) < 0 \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} < 1 \Rightarrow [\text{A}^-]_{\text{éq}} < [\text{AH}]_{\text{éq}}$
- Si  $\text{pH} = \text{pK}_A \Rightarrow \log \left( \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} \right) = 0 \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} = 1 \Rightarrow [\text{A}^-]_{\text{éq}} = [\text{AH}]_{\text{éq}}$
- Si  $\text{pH} > \text{pK}_A \Rightarrow \log \left( \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} \right) > 0 \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} > 1 \Rightarrow [\text{A}^-]_{\text{éq}} > [\text{AH}]_{\text{éq}}$

On peut donc tracer le diagramme de prédominance :



### Diagramme de distribution d'un couple acide-base

Le diagramme de distribution indique les proportions (souvent en pourcentage) des espèces acide et basique d'un couple en fonction du pH :

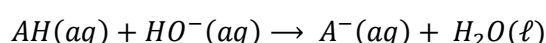


## Applications

### Demi-équivalence d'un titrage d'un acide faible par une base forte

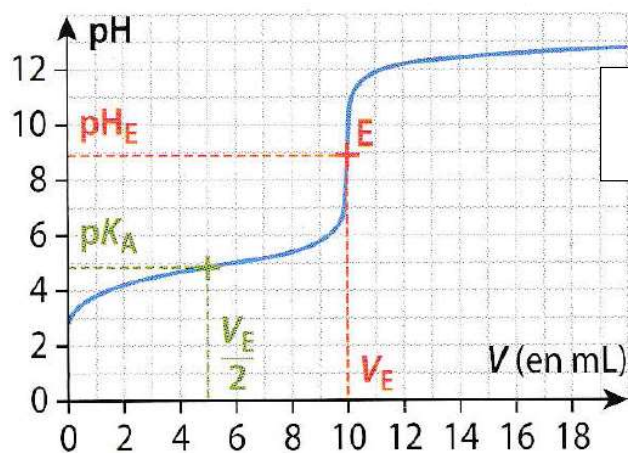
Pour déterminer le pK<sub>A</sub> d'un couple contenant un acide faible, on peut effectuer le titrage par une base forte.

La réaction support du titrage est donc :



La demi-équivalence du titrage est atteinte lorsqu'on a versé la moitié du volume équivalent de solution titrante. On a alors apporté assez de réactif titrant  $\text{HO}^-$  pour consommer la moitié du réactif titré AH initialement présent.

A la demi-équivalence, on a donc :  $[\text{AH}]_{\text{éq}} = [\text{A}^-]_{\text{éq}}$  d'où :  $\text{pH} = \text{pK}_A$



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

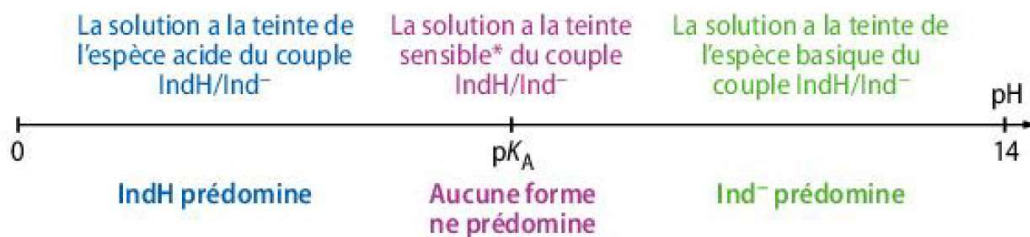
Car  $\log(1) = 0$

Remarque : Ceci est également vrai pour le titrage d'une base faible par l'acide fort  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

### Repérer l'équivalence d'un titrage grâce à un indicateur coloré

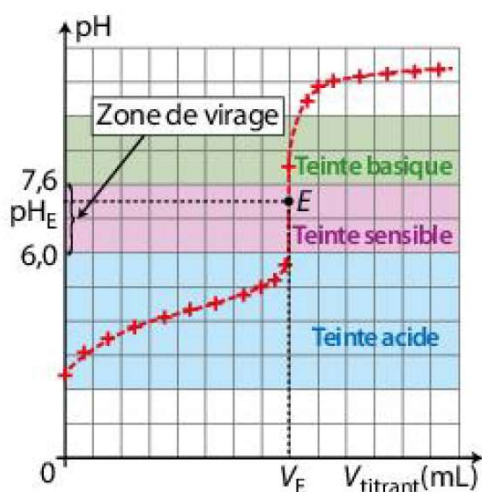
Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide-base, noté  $\text{IndH}/\text{Ind}^-$ , dont les espèces conjuguées n'ont pas la même teinte.

Diagramme de prédominance pour le couple  $\text{IndH}/\text{Ind}^-$  :



La zone de virage est le domaine de pH pour lequel la solution prend la teinte sensible de l'indicateur coloré.

L'astuce pour repérer dans un erlenmeyer l'équivalence du titrage acido-basique est de choisir un indicateur coloré dont la zone de virage inclut le pH à l'équivalence :



Le BBT est un indicateur coloré adapté pour ce titrage, car le pH à l'équivalence  $\text{pH}_E$  appartient à la zone de virage de l'indicateur  $[6,0 ; 7,6]$

## Solution tampon et contrôle du pH

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

De telles solutions permettent, au laboratoire, d'étalonner des pH-mètres et, dans un milieu biologique, de réguler son pH. En effet, de nombreux processus biologiques ne peuvent se produire que dans des milieux de pH bien déterminé. Ainsi, le pH du sang doit rester compris entre 7,35 et 7,45.

Le couple  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq})/\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  est appelé tampon bicarbonate. Il contribue à la régulation du pH du sang.

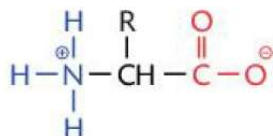
Pour préparer une solution tampon à une valeur de pH, on choisit un couple acide-base ayant un  $\text{pK}_A$  correspondant à ce pH, et on prépare la solution avec la même concentration en acide et base conjuguée.

## Cas particuliers des acides $\alpha$ -aminé

- Un acide  $\alpha$ -aminé est une molécule qui contient un groupe **carboxyle**  $-\text{CO}_2\text{H}$  et un groupe **amine**  $-\text{NH}_2$  portés par le même atome de carbone. La formule générale d'un acide  $\alpha$ -aminé (R est un groupe d'atomes) est :

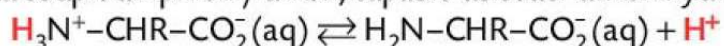


- En solution aqueuse, un acide  $\alpha$ -aminé existe essentiellement sous la forme d'un amphion (ou zwitterion), qui résulte d'un transfert interne de l'ion hydrogène  $\text{H}^+$  du groupe **carboxyle** vers le groupe **amine**. La formule générale de l'amphion correspondant est :

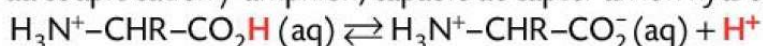


L'amphion est une espèce amphotère. Il peut se comporter comme :

– l'acide du couple amphion / anion, capable de céder un ion hydrogène  $\text{H}^+$  :



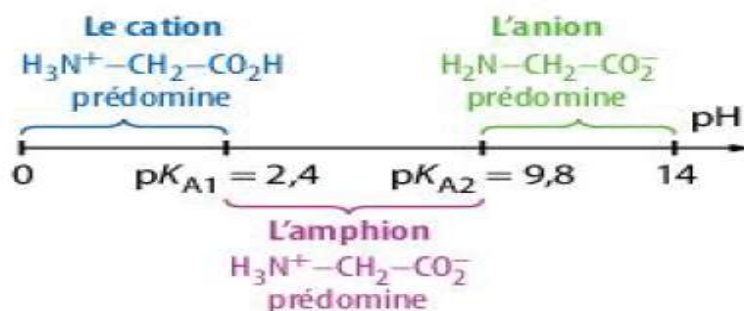
– la base du couple cation / amphion, capable de capter un ion hydrogène  $\text{H}^+$  :



- Un acide  $\alpha$ -aminé est caractérisé par deux  $\text{pK}_A$  (doc. 1). Le diagramme de prédominance d'un acide  $\alpha$ -aminé présente trois domaines de prédominance.

Acide $\alpha$ -aminé	$\text{pK}_{A1}$ cation/ amphion	$\text{pK}_{A2}$ amphion/ anion
Glycine	2,4	9,8
Alanine	2,4	9,9
Valine	2,3	9,4

Diagramme de prédominance de la glycine :



## Les bons réflexes

### Si l'énoncé demande de...

Déterminer la composition finale d'une solution aqueuse de concentration donnée en acide (ou en base) fort(e) ou faible apporté(e).

### Il est nécessaire de...

#### Réflexe 1

- Établir, si nécessaire, l'équation de la réaction entre l'acide (ou la base) et l'eau et le tableau d'avancement de la réaction.
- Déterminer l'avancement final  $x_f$  à partir des valeurs du pH et du volume  $V$  de la solution.
- Calculer les quantités de matière dans l'état final à partir de la valeur de  $x_f$ .

Déterminer le caractère fort ou faible d'un acide ou d'une base dans l'eau.

#### Réflexe 2

- Déterminer l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  à partir des valeurs de la concentration  $C$  en acide (ou base) apporté(e) et du volume  $V$  et l'avancement final  $x_f$  (réflexe 1)
- Comparer les valeurs de  $x_f$  et de  $x_{\text{max}}$  ou calculer le taux d'avancement final  $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$  pour conclure.

Comparer la force de différents acides ou de différentes bases dans l'eau.

#### Réflexe 3

- Comparer les  $\text{pK}_\text{A}$  des couples acide-base mis en jeu :
  - l'acide le plus fort appartient au couple de  $\text{pK}_\text{A}$  le plus petit ;
  - la base la plus forte appartient au couple de  $\text{pK}_\text{A}$  le plus grand.

Identifier l'espèce prédominante d'un couple acide-base.

#### Réflexe 4

- Tracer, si l'énoncé le demande, le diagramme de prédominance du couple acide-base.
- Déterminer l'espèce prédominante en comparant la valeur du pH de la solution à celle du  $\text{pK}_\text{A}$  du couple.

## Exercices

## Exercice 1 : QCM

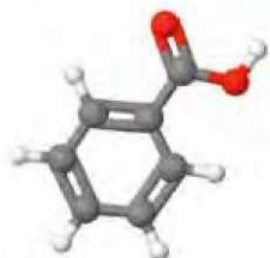
	A	B	C
Un acide est :	une espèce susceptible de <b>céder un proton <math>H^+</math></b>	une espèce susceptible de <b>capter un proton <math>H^+</math></b>	une espèce susceptible de <b>céder un électron <math>e^-</math></b>
Une base est :	une espèce susceptible de <b>céder un proton <math>H^+</math></b>	une espèce susceptible de <b>capter un proton <math>H^+</math></b>	une espèce susceptible de <b>céder un électron <math>e^-</math></b>
La base conjugué de l'ion ammonium $NH_4^+_{(aq)}$ est :	$NH_3$	$NH_5^{2+}$	$NaOH$
La base conjugué de l'ion éthanoate $CH_3COO^-_{(aq)}$ est :	$CH_3COO^{2-}$	$CH_2COO^{2-}$	$CH_3COOH$
Le pH est :	Lié à la concentration en ion $NH_4^+$	Lié à la concentration en ion $H_3O^+$	Lié à la concentration en ion $CH_3COO^-$
Le pH est :	Une échelle allant de 0 à 7 en milieu aqueux	Est compris entre 0 et 7 en milieu acide	Est compris entre 0 et 7 en milieu basique
La formule reliant le pH à la concentration de la solution est :	$pH = -\log[H_3O^+]$	$pH = -\log[HO^-]$	$pH = -\log[H_2O]$



## Exercice 2 : L'acide benzoïque

L'acide benzoïque  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$  et sa base conjuguée l'ion benzoate  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- (\text{aq})$  sont des conservateurs présents dans de nombreuses boissons sans alcool. Une solution de concentration  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en acide benzoïque apporté et de volume  $V = 200 \text{ mL}$  a un pH égal à 3,1.

1. Déterminer la composition finale de la solution aqueuse d'acide benzoïque.
2. En déduire le caractère fort ou faible de l'acide benzoïque dans l'eau.



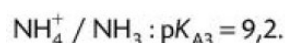
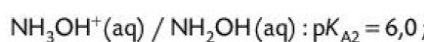
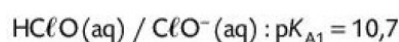
> L'acide benzoïque est repéré par le code européen E210.

## Exercice 3 : Comparaison de la force de trois bases faibles dans l'eau

L'ion hypochlorite  $\text{ClO}^- (\text{aq})$ , l'hydroxylamine  $\text{NH}_2\text{OH}(\text{aq})$  et l'ammoniac  $\text{NH}_3(\text{aq})$  sont trois bases faibles dans l'eau. Le pH d'une solution S d'hydroxylamine est égal 9,5.

1. Comparer la force de ces trois bases faibles dans l'eau.
2. Tracer le diagramme de prédominance, puis identifier l'espèce prédominante dans la solution S.

Données :



## Exercice 4 : Résoudre une équation du second degré

### Côté maths

Résoudre l'équation :  
 $2x^2 - x - 6 = 0$ .

#### Méthode

- L'équation est de la forme :  
 $ay^2 + by + c = 0$   
avec  $a = 2$ ,  $b = -1$  et  $c = -6$ .
- Le discriminant est :  
 $\Delta = b^2 - 4ac$   
 $= (-1)^2 - 4 \times 2 \times (-6) = 49$ .
- Comme  $\Delta > 0$ , l'équation possède deux solutions réelles :

$$y_1 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{-(-1) + \sqrt{49}}{2 \times 2} = 2$$

et

$$y_2 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{-(-1) - \sqrt{49}}{2 \times 2} = -\frac{3}{2}.$$

### Côté physique & chimie

Soit une solution aqueuse d'acide faible de concentration en acide AH apporté  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Calculer son pH.

#### Donnée

$$K_A(\text{AH}(\text{aq}) / \text{A}^-(\text{aq})) = 10^{-4,8}.$$

#### Méthode

Équation	AH(aq)	+	H <sub>2</sub> O(l)	⇌	A <sup>-</sup> (aq)	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq)
État initial	$n_i = C \times V$		Solvant		0		0
État final ( $x_f$ )	$n_i - x_f$		Solvant		$x_f$		$x_f$

$$\text{Donc } [\text{A}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \text{ et } [\text{AH}]_{\text{éq}} = C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}.$$

$$\text{La constante d'acidité } K_A \text{ s'écrit : } K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2}{C - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

$$\text{Donc } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2 + K_A \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} - K_A \times C = 0$$

$$\text{Soit } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}^2 + 10^{-4,8} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} - 10^{-6,8} = 0$$

En posant  $y = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ , on obtient l'équation du second degré :

$$y^2 + 10^{-4,8}y - 10^{-6,8} = 0$$

- L'équation est de la forme  $ay^2 + by + c = 0$  avec  $a = 1$ ,  $b = 10^{-4,8}$  et  $c = -10^{-6,8}$ .

- Le discriminant est :  $\Delta = (10^{-4,8})^2 - 4 \times (-10^{-6,8}) \approx 6,3 \times 10^{-7} > 0$ .

Comme  $\Delta > 0$ , l'équation possède deux solutions réelles. Seule la solution positive a un sens en chimie car une concentration est toujours positive :

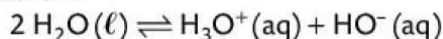
$$y = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{-10^{-4,8} + \sqrt{6,3 \times 10^{-7}}}{2} = 3,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{et } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = -\log (3,9 \times 10^{-4}) = 3,4.$$

**À retenir !** L'équation du second degré  $ax^2 + bx + c = 0$  avec un discriminant  $\Delta = b^2 - 4ac$  positif admet deux solutions :  $x_1 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a}$  et  $x_2 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a}$ .

### Exercice 5 : Associer une constante d'équilibre à une équation de réaction

Soit l'équation :



1. Parmi les expressions données ci-dessous, identifier et nommer la constante d'équilibre associée à cette équation :

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}} ; [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}} ; \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}$$

2. Une solution aqueuse a un pH de 4,6. Calculer sa concentration en ions hydroxyde  $\text{OH}^-(\text{aq})$ .

### Exercice 6 : Déterminer la composition finale d'une solution

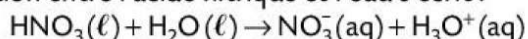
Une solution aqueuse d'acide ascorbique de volume  $V = 500 \text{ mL}$  est obtenue en dissolvant  $n = 5,0 \text{ mmol}$  d'acide ascorbique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{s})$  dans l'eau. Le pH de la solution est  $\text{pH} = 2,7$ .

• Déterminer la composition finale de la solution.

Utiliser le réflexe 1

### Exercice 7 : Justifier le caractère fort d'un acide

Une solution aqueuse, de concentration  $C = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en acide nitrique apporté et de volume  $V = 150 \text{ mL}$  a un pH égal à 2,3. L'équation de la réaction entre l'acide nitrique et l'eau s'écrit :



1. Construire un tableau d'avancement de la réaction.

2. Justifier le caractère fort de cet acide dans l'eau en calculant le taux d'avancement final  $\tau$ .

Utiliser le réflexe 2

### Exercice 8 : Comparer la force de différents acides

1. Recopier puis compléter le tableau ci-dessous.

Couple		$K_A$	$\text{p}K_A$
Acide	Base		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$	...	$1,3 \times 10^{-5}$	...
...	$\text{ClO}^-(\text{aq})$	...	7,5
$\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq})$	...	$1,6 \times 10^{-4}$	...
...	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	...	0

2. Comparer la force des différents acides dans l'eau.

Utiliser le réflexe 3



### Exercice 9 : Tracer un diagramme de prédominance

Le pH d'une solution aqueuse contenant de l'acide nitreux  $\text{HNO}_2(\text{aq})$  est  $\text{pH} = 4,5$ .

- Identifier, en justifiant, l'espèce prédominante du couple de l'acide nitreux dans la solution.

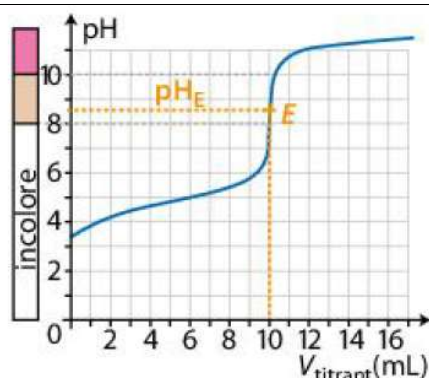
Donnée

Utiliser le réflexe 4

$$\text{p}K_A(\text{HNO}_2(\text{aq}) / \text{NO}_2^-(\text{aq})) = 3,3.$$

### Exercice 10 : Justifier le choix d'un indicateur coloré

La courbe du suivi pH-métrique du titrage d'une solution d'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium est donnée ci-dessous. Les teintes de l'indicateur coloré phénolphtaléine sont indiquées à côté de l'axe des ordonnées.



1. Définir un indicateur coloré acido-basique.
2. Pourquoi la phénolphtaléine est-elle un indicateur coloré adapté à ce titrage ?

### Exercice 11 : Reconnaître un effet tampon

On dispose de différentes solutions :

$S_1$ : solution de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide chlorhydrique	$\text{pH} = 2,0$
$S_2$ : un volume $V = 200 \text{ mL}$ de solution $S_1$ à laquelle a été ajoutée $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'acide chlorhydrique sans variation de volume	$\text{pH} = 2,5$
$S_3$ : solution obtenue par dissolution de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'éthanoate de sodium dans de l'eau distillée	$\text{pH} = 4,75$
$S_4$ : solution $S_3$ à laquelle a été ajoutée $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'acide chlorhydrique sans variation de volume	$\text{pH} = 4,71$

1. Parmi les solutions  $S_1$  et  $S_3$ , identifier celle qui pourrait être une solution tampon. Justifier.
2. Proposer d'autres tests qui permettraient de valider cette hypothèse.

## Exercices : S'entraîner

### 19 À chacun son rythme

#### Lutte biologique contre le varroa

Utiliser un modèle ; effectuer un calcul.

Commencer par résoudre l'énoncé compact. En cas de difficultés, passer à l'énoncé détaillé.

L'acide méthanoïque est utilisé par les apiculteurs pour éliminer le varroa, acarien parasite de l'abeille.

Le groupe carboxyle  $-\text{CO}_2\text{H}$  est responsable du caractère acide de la molécule.

Un volume  $V = 0,60 \text{ L}$  d'une solution aqueuse S de concentration  $C = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en acide méthanoïque apporté a un pH égal à 1,9.



#### Énoncé compact

Déterminer la composition finale de la solution S et en déduire le caractère fort ou faible de l'acide méthanoïque dans l'eau.

#### Énoncé détaillé

- Établir l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'eau.
- Construire un tableau d'avancement de la réaction.
- Calculer l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$ .
- Déduire, des valeurs du pH et du volume V, l'avancement final  $x_f$ .
- Déterminer la composition finale de la solution S.
- Comparer  $x_f$  et  $x_{\text{max}}$  ou calculer le taux d'avancement final  $\tau$ .
- L'acide méthanoïque est-il un acide fort dans l'eau ?

### 19 Tableau d'avancement :

Équation	$\text{HCO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{HCO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
État initial ( $x=0$ )	$n = C \times V$	Solvant	0	0
État final ( $x=x_f$ )	$n - x_f$	Solvant	$x_f$	$x_f$

Si la réaction est totale :  $n - x_{\text{max}} = 0$  donc

$$x_{\text{max}} = n = C \times V = 1,0 \times 0,60 = 0,60 \text{ mol.}$$

$$\text{Pour cette réaction : } x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times V = 10^{-\text{pH}} \times V = 10^{-1,9} \times 0,60 = 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$\text{Composition finale : } n_f(\text{HCO}_2\text{H}) = n - x_f = 0,60 - 7,6 \times 10^{-3} = 5,9 \times 10^{-1} \text{ mol.}$$

$$n_f(\text{HC}) = x_f = 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = x_f = 7,6 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{7,6 \times 10^{-3}}{0,60} = 0,013, \text{ la réaction est limitée, l'acide méthanoïque est un acide faible.}$$

## 20 Les couleurs des hortensias

CONSTRUIRE un diagramme ; rédiger une explication.

D'après Baccalauréat

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



La molécule AH appartient à deux couples acide-base :

$\text{AH}_2^+ / \text{AH}$  de  $\text{p}K_{\text{A}1} = 4,3$  et  $\text{AH} / \text{A}^-$  de  $\text{p}K_{\text{A}2} = 7,0$ .

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

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

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

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

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

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

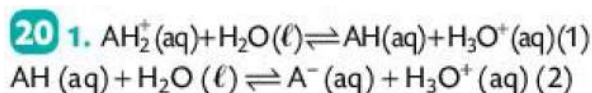
5. Calculer la constante d'acidité  $K_{\text{A}2}$  du couple AH /  $\text{A}^-$ .

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

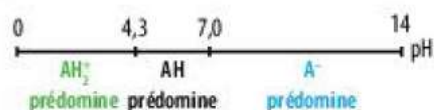
a. Exprimer puis calculer la valeur du rapport  $\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$ .

b. En déduire la couleur de la solution S.

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



### 2. Diagramme de prédominance



3.  $\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$  constant d'acidité associée à l'équation (2) et  $\frac{[\text{AH}]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}_2^+]_{\text{éq}}}$  constante

d'acidité associée à l'équation (1).

4. À concentration apportée égale, l'acide le plus fort dans l'eau est celui qui a la plus petite valeur de  $\text{p}K_{\text{A}}$ .

Or  $\text{p}K_{\text{A}1} < \text{p}K_{\text{A}2}$  donc l'acide  $\text{AH}_2^+(\text{aq})$  est plus fort que l'acide AH(aq).

5.  $K_{\text{A}2} = 10^{-\text{p}K_{\text{A}2}} = 1,0 \times 10^{-7,0}$ .

6. a.  $\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} = \frac{K_{\text{A}2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{1,0 \times 10^{-7}}{1,0 \times 10^{-10}} = 1,0 \times 10^{-3}$

b. L'espèce  $\text{A}^-(\text{aq})$  est donc prédominante dans la solution, la solution S est donc bleue.

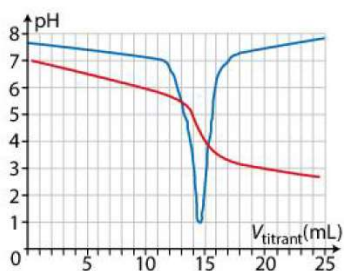
7. Pour faire passer de rose à bleu les pétales d'un hortensia, il faut que le pH de la solution contenue dans les pétales augmente. Ce pH variant en sens inverse de celui du sol, il faut donc diminuer le pH du sol.



## 23 Indicateur coloré adapté à un titrage

Exploiter un graphique et des informations.

La courbe de suivi pH-métrique du titrage des ions hydrogénocarbonate  $\text{HCO}_3^-$  (aq) d'une eau minérale par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (aq) d'une solution  $S_A$  d'acide chlorhydrique est donnée ci-contre.



1. Déterminer les coordonnées du point E correspondant à l'équivalence du titrage. Préciser la méthode utilisée.
2. a. Définir un indicateur coloré.
- b. Identifier l'indicateur coloré adapté à ce titrage. Justifier.
- c. Comment repère-t-on visuellement l'équivalence de ce titrage avec l'indicateur coloré choisi ?
3. La solution obtenue quand  $V_A = \frac{V_{\text{eq}}}{2}$  est une solution tampon. Citer les propriétés d'une solution tampon.

### Données

Indicateur coloré	Teinte acide	Zone de virage Teinte sensible	Teinte basique
Jaune de méthyle	Rouge	Orange 2,9-4,0	Jaune
Vert de bromocrésol	Jaune	Vert 3,8-5,4	Bleu
Pourpre de bromocrésol	Jaune	Violet 5,2-6,8	Pourpre

**23** 1. Coordonnées du point équivalent E : ( $V_E = 14,5$  mL ;  $\text{pH}_E = 4,5$ ).

2. a. Un indicateur coloré acido-basique est un couple acide-base dont les espèces conjuguées n'ont pas la même teinte.

b. L'indicateur coloré adapté à ce titrage doit contenir la valeur  $\text{pH}_E = 4,5$  dans sa zone de virage. Seul le vert de bromocrésol satisfait à cette condition car sa zone de virage est  $[3,8 - 5,4]$ .

c. À l'équivalence de ce titrage, la couleur du mélange réactionnel passe du bleu au jaune.

3. Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par ajout de petites quantités d'acide ou de base ou par dilution.