

## EXERCICES Appliquer le cours

### I Solution acido-basique (§1 du cours)

#### 16. Exploiter des mesures de pH

Solution	jus d'orange	eau de mer	lait	café
pH	4	8,0	6,5	5,0
$[H_3O^+] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-8}$	$3,2 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-5}$
$[HO^-] / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$1,0 \times 10^{-10}$	$1,0 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-9}$

#### 17. Calculer un pH

a.  $[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH = 4,0, la solution est acide.

b. Il faut que la concentration en ions hydroxyde soit supérieure à c, donc que la concentration en ions  $H_3O^+$  soit inférieure à la solution calculée à la question a. ou que le pH soit supérieur à la valeur calculée en a.

### I Couples acide-base dans la théorie de Brønsted (§2 du cours)

#### 18. Écrire des couples acide-base

Acide	ClOH	$HCO_3^-$	$H_3PO_4$	$H_3O^+$	$H_2S$	$HS^-$
Base	$ClO^-$	$CO_3^{2-}$	$H_2PO_4^-$	$H_2O$	$HS^-$	$S^{2-}$

### I Réaction acido-basique (§3 du cours)

#### 19. Reconnaître des couples acide-base

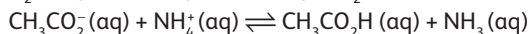
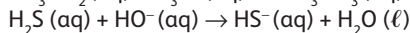
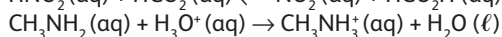
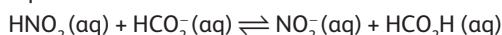
a. Une réaction acido-basique est une réaction au cours de laquelle la base d'un couple capte un ion  $H^+$  cédé par l'acide d'un autre couple.

b. 1<sup>re</sup> réaction : couples  $HCO_3^-/HCO_3^-$  et  $H_2O/HO^-$ .

2<sup>e</sup> réaction : couples  $H_2S/HS^-$  et  $H_3O^+/H_2O$ .

#### 20. Utiliser les symbolismes $\rightarrow$ et $\rightleftharpoons$

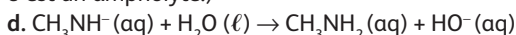
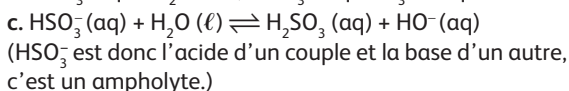
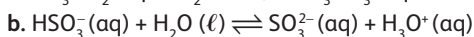
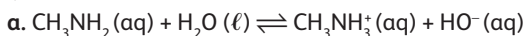
La base B et l'acide HA sont introduits en même quantité (10,0 mmol). L'avancement maximal de la réaction acido-basique  $B + HA \rightarrow BH^+ + A^-$  est donc de 10,0 mmol. Si l'avancement final est quasiment égal à 10,0 mmol, la réaction est totale, dans le cas contraire, elle est équilibrée :



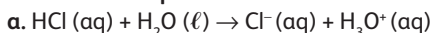
### I Deux familles d'acide ; deux familles de base (§4 du cours)

#### 21. Écrire une équation de réaction acido-basique

Un acide ou une base forte réagissent de façon quasi-totale avec l'eau (symbole  $\rightarrow$ ). Un acide et une base faible réagissent de façon équilibrée avec l'eau (symbole  $\rightleftharpoons$ ).



#### 22. Calculer le pH d'une solution d'acide fort



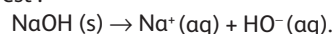
b. On a préparé une solution d'acide fort de concentration initiale  $c = \frac{n}{V}$  avec  $n = 5,2 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $V = 0,200 \text{ L}$ .

Le pH de la solution est  $pH = -\log c$ .

A. N. : pH = 2,6.

#### 23. Calculer le pH d'une solution de base forte

a. La réaction de dissolution de l'hydroxyde de sodium dans l'eau est :



b. La solution est réalisée en introduisant une quantité d'hydroxyde de sodium de  $\frac{0,5}{23 + 16 + 1} = 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$

dans 1,00 L d'eau. La concentration initiale en ions  $HO^-$  est donc :

$c = 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  et  $pH = 14 + \log c = 12,1$ .

c. Lorsque la solution est diluée 10 fois, la concentration en ions  $HO^-$  est divisée par 10, la concentration en ions  $H_3O^+$  est donc multipliée par 10 car  $[HO^-] \times [H_3O^+] = K_e$ , le pH diminue d'une unité, d'où  $pH = 11,1$ .

#### 24. Réaliser des calculs approchés

a. Solution d'acide fort :  $pH = -\log c$  avec  $c \approx 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  donc  $pH \approx 3$ . La valeur proposée la plus proche est  $pH = 2,6$ .

b. Concentration des ions hydroxydes :

$$[HO^-] \approx \frac{0,4}{40} = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ donc :}$$

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[HO^-]} \approx 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ donc } pH \approx 12.$$

La valeur proposée la plus proche est  $pH = 12,0$ .

c. Concentration des ions hydroxydes :

$$[HO^-] \approx 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ donc } [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[HO^-]} \approx 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

donc  $pH \approx 10$ . La valeur proposée la plus proche est  $pH = 10,6$ .

d. Solution d'acide fort :  $pH = -\log c$  avec :

$$c \approx \frac{4 \times 10^{-4}}{40} \approx 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ donc } pH \approx 5.$$

La valeur proposée la plus proche est  $pH = 5,0$ .

## EXERCICES S'entraîner

### 25. Exercice résolu dans le manuel

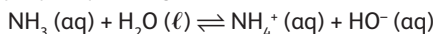
### 26. Application de l'exercice résolu

1. La concentration initiale de la base, après dilution, est  $c' = 7,4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  puisque la solution a été diluée d'un facteur 1 000. S'il s'agit d'une base forte, le pH de la solution est :

$$\text{pH} = 14 + \log c' = 14 + \log(7,4 \times 10^{-3}) = 11,8.$$

Le pH de la solution est plus faible. L'ammoniac est donc une base faible.

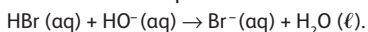
2. La réaction de l'ammoniac avec l'eau est un équilibre chimique puisqu'il s'agit d'une base faible :



### 27. Exercice résolu dans le manuel

### 28. Application de l'exercice résolu

1. Le bromure d'hydrogène est un acide fort, sa réaction avec la base forte  $\text{HO}^-$  est quasi-totale :



2. HBr est introduit en défaut : c'est le réactif limitant, il est entièrement consommé à la fin de la réaction.

HBr(aq) + HO <sup>-</sup> (aq) → H <sub>2</sub> O(ℓ) + Br <sup>-</sup> (aq)					
État	Avancement	Quantités de matière			
initial	0	$n_1 < n_2$	$n_2$	excès	0
final	$x_{\text{max}} = n_1$	0	$n_2 - n_1$	excès	$n_1$

3. Il reste des ions  $\text{HO}^-$  en excès dans la solution qui sera donc basique.

4. Lorsqu'on augmente  $n_1$ , la quantité d'ions hydroxyde dans l'état final diminue, le pH diminue donc. À l'inverse, le pH augmente lorsqu'on diminue  $n_1$ .

### 29. Apprendre à rédiger

> COMPÉTENCES : S'approprier, réaliser, connaître, communiquer.

a. Une solution de masse  $m$  et de masse volumique  $\rho$  occupe un volume  $V = \frac{m}{\rho}$ , elle contient une masse

$$m_{\text{HCl}} = \frac{25 m}{100} \text{ de chlorure d'hydrogène.}$$

$$\text{Sa concentration massique est : } c_m = \frac{m_{\text{HCl}}}{V} = \frac{m_{\text{HCl}} \rho}{m}.$$

(Vérification :  $m_{\text{HCl}}$  en g,  $\rho$  en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $m$  en g d'où  $c_m$  en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .)

Elle contient une quantité  $n_{\text{HCl}}$  de chlorure d'hydrogène vérifiant  $n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M}$ . La concentration molaire de la solu-

$$\text{tion est } c = \frac{m_{\text{HCl}}}{MV} = \frac{c_m}{M}.$$

Tableau de la question b. de l'exercice 30 :

CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H(aq) + H <sub>2</sub> O(ℓ) ⇌ H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (aq) + CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq)					
État	Avancement	Quantités de matière			
initial	0	$n$	excès	0	0
final	$x_{\text{fin}}$	$n - x_{\text{fin}}$	excès	$x_{\text{fin}}$	$x_{\text{fin}}$

(Vérification :  $c_m$  en  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $M$  en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  d'où  $c$  en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .)

$$\text{A. N.: } \rho = 1,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = 1,12 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1};$$

$$c_m = \frac{25,0 \times 1,12 \times 10^3}{100} = 280 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1};$$

$$c = \frac{280}{36,5} = 7,67 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

b. Verrerie nécessaire : une fiole jaugée de 1,00 L, une pipette jaugée de 10,0 mL.

1. Rincer la pipette jaugée avec la solution mère et la fiole jaugée avec de l'eau distillée.

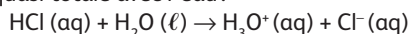
2. Prélever 10,0 mL de la solution mère à l'aide d'une pipette.

3. Verser le volume de solution prélevée dans la fiole jaugée.

4. Compléter la fiole jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée en agitant régulièrement.

5. Boucher et agiter.

c. Le chlorure d'hydrogène est un acide fort, il réagit de façon quasi-totale avec l'eau :



Le pH d'une solution d'acide fort de concentration initiale  $c_a$  s'exprime par  $\text{pH} = -\log c_a$  avec  $c_a$  en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

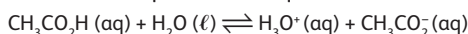
$$\text{A. N.: } c_a = \frac{c}{100} = 7,67 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{et } \text{pH} = -\log(7,67 \times 10^{-2}) = 1,1.$$

### 30. Acidité du vinaigre

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser.

a. L'acide éthanoïque est un acide faible. Sa réaction avec l'eau est un équilibre chimique :



b. Voir le tableau d'avancement de la réaction en bas de page.

L'avancement final  $x_{\text{fin}}$  de la réaction est égal à la quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . On connaît le pH de la solution, on peut donc évaluer la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et en déduire leur quantité :

$$x_{\text{fin}} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 10^{-\text{pH}} \times V.$$

$$\text{A. N.: } x = 10^{-2,6} \times 1 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

c. D'après le tableau d'avancement : la quantité d'acide éthanoïque est  $n - x_{\text{fin}}$  où  $n$  est la quantité initiale d'acide éthanoïque. On connaît la masse initiale  $m$  d'acide

$$\text{éthanoïque donc } n = \frac{m}{M} \text{ et } n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = \frac{m}{M} - x.$$

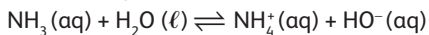
$$\text{A. N.: } n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}} = \frac{60}{60} - 2,5 \times 10^{-3} = 1,0 \text{ mol.}$$

$$\text{De plus : } n_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} = x_{\text{fin}} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

### 31. Solution de base faible

> COMPÉTENCES : Connaître, réaliser.

a. La réaction de la base faible  $\text{NH}_3$  avec l'acide  $\text{H}_2\text{O}$  est un équilibre chimique :



b. L'avancement de la réaction équilibrée de l'ammoniac avec l'eau est inférieur à celui de la réaction totale d'une même quantité de base forte avec l'eau. La quantité, et donc la concentration, d'ions  $\text{HO}^-$  dans la solution d'ammoniac sont donc plus faibles que dans la solution de base forte de même concentration initiale. Or, en solution  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]}$ . Donc la concentration d'ions

$\text{H}_3\text{O}^+$  est plus élevée et le pH plus faible dans la solution d'ammoniac que dans la solution de base forte.

### 32. pH et digestion

> COMPÉTENCES : S'approprier, connaître, réaliser.

a. Le pH du suc gastrique vaut 1,5, la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  y est donc égale à :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{suc}} = 10^{-\text{pH}} = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Dans l'estomac de pH = 3,0, cette concentration est égale à  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{estomac}} = 10^{-3} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le facteur

$$\text{de dilution est } \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{estomac}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{suc}}} \text{ donc } \frac{1,0 \times 10^{-3}}{3,2 \times 10^{-2}} = \frac{1}{32}.$$

La solution est diluée 32 fois.

b. La valeur du pH permet de déterminer :

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  puis celle en ions  $\text{HO}^-$  :

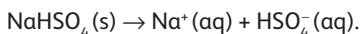
$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}, \text{ avec } K_e = 10^{-\text{p}K_e} = 10^{-13,7}.$$

$$\text{A. N.: } [\text{HO}^-] = \frac{10^{-13,7}}{1,0 \times 10^{-8}} = 2,0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

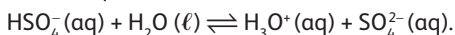
### 33. Correction de pH

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, communiquer.

Le produit « pH-moins » est le solide ionique  $\text{NaHSO}_4$ . L'équation de sa dissolution est :



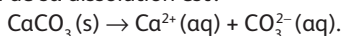
L'ion  $\text{HSO}_4^-$  est un acide qui réagit avec la base  $\text{H}_2\text{O}$  selon la réaction d'équation :



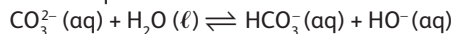
(L'énoncé ne précise pas qu'il s'agit d'un acide faible, la simple flèche est acceptée.)

La réaction produit des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Lorsqu'on ajoute le solide ionique dans l'eau, la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  augmente donc et le pH diminue, d'où l'appellation « produit «pH-moins» ».

Le produit « pH-plus » est le solide ionique  $\text{CaCO}_3$ . L'équation de sa dissolution est :



L'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  est une base qui réagit avec l'acide  $\text{H}_2\text{O}$  selon la réaction d'équation :



(L'énoncé ne précise pas qu'il s'agit d'une base faible, la simple flèche est acceptée.)

La réaction produit des ions  $\text{HO}^-$ . Lorsqu'on ajoute le solide ionique dans l'eau, la concentration en ions

$\text{HO}^-$  augmente donc. Or, en solution  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]}$

donc la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  diminue, entraînant l'augmentation du pH, d'où l'appellation « produit «pH-plus» ».

### 34. pH sanguin

> COMPÉTENCES : S'approprier, connaître, réaliser.

a. Une solution neutre vérifie :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HO}^-]$ .

Or, en solution  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]$ .

Donc  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ , d'où  $-\log K_e = \text{p}K_e = -2\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 2\text{pH}$ .

Le pH d'une solution neutre vérifie donc  $\text{pH} = \frac{\text{p}K_e}{2}$ .

$$\text{A. N.: } \text{pH} = -\log \frac{1,9 \times 10^{-14}}{2} = 6,9.$$

b. Le pH du plasma est supérieur à celui d'une solution neutre ( $7,4 > 6,9$ ) donc le plasma est une solution basique.

c. On calcule les concentrations en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  correspondant aux deux valeurs extrêmes de pH :

– pour pH = 6,8,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6,8} = 1,6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

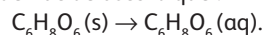
– pour pH = 7,8,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,8} = 1,6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

D'où :  $1,6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < [\text{H}_3\text{O}^+] < 1,6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

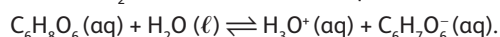
### 35. Vitamine C

> COMPÉTENCES : Analyser, connaître, réaliser.

a. Dissolution de l'acide ascorbique :



Il s'agit d'un acide faible qui réagit de façon équilibrée avec la base  $\text{H}_2\text{O}$  selon la réaction d'équation :



b. Voir le tableau d'avancement de la réaction en bas de page.

Soit  $V$  le volume de la solution. La valeur du pH de la solution permet de déduire la concentration finale en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$  et donc la quantité d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$   $n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V$  qui correspond à l'avancement final  $x_f$ .

$$\text{A. N.: } x_f = 10^{-2,9} \times 0,20 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

c. La quantité finale d'ion ascorbate  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$  est aussi égale à  $x_f$  donc  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$ .

La quantité finale d'acide ascorbique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  est  $n - x_f$  où  $n$  est la quantité initiale d'acide ascorbique avec

$n = \frac{m}{M}$  (avec  $m$  la masse d'acide ascorbique et  $M$  sa masse molaire).

Tableau de la question b. de l'exercice 35 :

		$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	+	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-(\text{aq})$
État	Avancement	Quantités de matière						
initial	0	$n$		excès		0		0
final	$x_f$	$n - x_f$		excès		$x_f$		$x_f$

$$D'o\grave{u}: [C_6H_8O_6] = \frac{\frac{m}{M} - x_f}{V}$$

$$A.N.: [C_6H_7O_6^-] = 10^{-2,9} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

$$M = 6 \times 12 + 8 + 6 \times 16 = 176 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1};$$

$$[C_6H_8O_6] = \frac{\frac{0,50}{176} - 2,5 \times 10^{-4}}{0,2} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

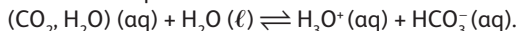
### 36. ★ Le pH de l'eau

> COMPÉTENCES : Analyser, connaître, réaliser, valider.

1. a. L'eau pure est une solution neutre. À 25°C, son pH vaut 7.

b. Les valeurs de pH sont différentes de 7 donc ces différentes eaux ne sont pas « pures ».

2. a. Réaction équilibrée de l'acide faible avec l'eau :



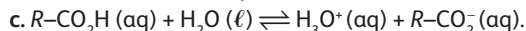
b. D'après l'équation précédente, les solutions dans lesquelles sont dissoutes du dioxyde de carbone sont acides. C'est le cas de l'eau distillée du laboratoire laissée à l'air libre, qui dissout le dioxyde de carbone atmosphérique et du Perrier gazéifié par du dioxyde de carbone gazeux.

### 37. ★ Acide fort ou faible ?

> COMPÉTENCES : Connaître, réaliser, valider.

a. La base conjuguée de l'acide  $R-CO_2H$  a pour formule  $R-CO_2^-$ .

b. La réaction d'un acide fort avec l'eau est totale. La quantité d'ions  $H_3O^+$  produite est égale à la quantité initiale d'acide fort introduit. La concentration en ions  $H_3O^+$  est donc dans ce cas égale à la concentration initiale de l'acide :  $[H_3O^+] = c$ . Or la valeur de pH permet de déterminer  $[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,7} = 2,0 \times 10^{-4}$ . Cette valeur est inférieure à  $c$ , l'acide est donc faible.



### 38. ★ Mesure de pH et incertitude

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, valider.

$$1. [H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-5,23} = 5,888 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

$$2. a. pH = 5,23 \pm 0,05.$$

b. Le pH est compris entre les valeurs 5,18 et 5,28.  $[H_3O^+]$  est compris entre :

$$[H_3O^+]_{\max} = 10^{-5,18} = 6,61 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{et } [H_3O^+]_{\min} = 10^{-5,28} = 5,25 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

On peut choisir comme estimateur pour  $[H_3O^+]$  la moyenne de ces deux extrêmes :

$$\frac{[H_3O^+]_{\max} + [H_3O^+]_{\min}}{2}$$

Pour évaluer l'incertitude  $U[H_3O^+]$ , on peut utiliser l'encadrement :  $2U[H_3O^+] = ([H_3O^+]_{\max} - [H_3O^+]_{\min})$

$$\text{donc } U[H_3O^+] = \frac{[H_3O^+]_{\max} - [H_3O^+]_{\min}}{2}$$

$$A. N.: [H_3O^+] = (5,9 \pm 0,7) \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

### 39. ★ Interprétation de graphiques

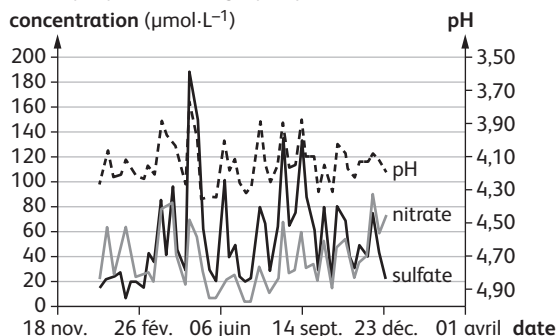
> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, valider, communiquer.

a. Une lecture rapide aboutirait à la conclusion que le pH demeure constant tandis que les concentrations en ions nitrate et sulfate varient. Cela est dû au choix de l'échelle de pH qui ne permet pas de mettre en évidence des variations de quelques dixièmes d'unité autour d'un pH égal à 4.

b. Le choix des échelles doit permettre d'observer les variations lorsqu'elles sont significatives (c'est-à-dire supérieures aux incertitudes de mesure), ce qui est le cas des variations de toutes les grandeurs ici. Les échelles de concentration en ions nitrate et sulfate du graphique 2 sont bien adaptées, ainsi que l'échelle de pH du graphique 1. La représentation en histogramme du graphique 1 n'est pas pertinente. Elle rend difficile l'observation des variations de chacune des grandeurs. Elle est plus adaptée à la comparaison de plusieurs grandeurs qu'au suivi des variations de l'une d'elles.

c. Choisir une échelle inverse permettrait de montrer que l'augmentation de l'acidité (opposée au pH) est concomitante avec l'augmentation des concentrations en ions nitrate et sulfate.

d. Une proposition de graphique :



### 40. ★ Publicité pour un savon

> COMPÉTENCES : Analyser, s'approprier, valider, communiquer.

a. L'expérience est une mesure du pH de solutions savonneuses à l'aide de papier pH.

b. Un savon contient des ions carboxylate  $R-CO_2^-$ , qui sont des bases faibles.

c. La couleur du papier pH change quelle que soit le pH pour prendre une couleur particulière. Le papier pH réagit donc à tout pH et pas seulement à pH élevé.

d. La couleur du papier pH est caractéristique d'une solution légèrement acide (pH 5-6). C'est préférable car le pH de la peau est lui aussi de cet ordre.

### 41. ★ pH des sols

> COMPÉTENCES : Analyser, s'approprier, valider, communiquer.

On ne peut mesurer que le pH d'une solution. Il faut donc réaliser des « solutions de sol », en agitant longtemps une masse de terre dans un volume d'eau. Après filtration, on mesure le pH de la solution avec un pH-mètre. Pour comparer différents sols, il faut que les solutions soient préparées avec la même masse de terre et le même volume d'eau. Le taux d'humidité de la terre



peut varier de façon considérable selon les conditions de prélèvement. Il est préférable de sécher la terre en la plaçant à l'étuve avant de peser les échantillons pour préparer des solutions de sol à partir d'une même masse de terre sèche.

Pour favoriser le transfert des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la terre vers la solution on peut utiliser plutôt que de l'eau pure une solution de chlorure de potassium (les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  de la terre sont remplacés par les ions  $\text{K}^+$  de la solution).

Exemple de protocole :

– Recueillir des échantillons de sol, les placer à l'étuve pour les déshydrater.

– Les broyer finement.

Pour chaque échantillon :

– Peser 10 g de terre sèche.

– La placer dans un bécher et y ajouter 25 mL de solution de chlorure de potassium ( $\text{K}^+(\text{aq})$ ,  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ) de concentration  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

– Ajouter un barreau magnétique, agiter sur un agitateur magnétique.

– Laisser reposer longuement pour décanter.

– Mesurer le pH de la solution surnageant à l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné.

#### 42. ★ In English Please

> COMPÉTENCES : Analyser, s'approprier.

a. Comme acides d'origine végétale, T. Lowry cite : *vinegar* obtenu à partir de vin ; *citric acid* présent dans le jus de citron et *malic acid* dans les pommes.

Pour les acides d'origine minérale, il cite *vitriol*, *aqua fortis* ou *nitric acid* et *muriatic acid*.

b.

Nom anglais	Nom français courant	Formule de l'acide	Formule de la base
<i>vinegar</i>	acide acétique	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$
<i>citric acid</i>	acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-$
<i>malic acid</i>	acide malique	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5^-$
<i>vitriol</i>	acide sulfurique	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_4^-$
<i>aqua fortis</i>	acide nitrique	$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$
<i>muriatic acid</i>	acide chlorhydrique	$\text{H}_3\text{O}^+$ , $\text{Cl}^-$	$\text{H}_2\text{O}$

c. Les trois acides d'origine végétale ont en commun le groupe carboxyle  $-\text{COOH}$ .

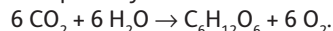
#### 43. ★ pH des océans

> COMPÉTENCES : Analyser, valider.

a. De manière générale, quelle que soit l'origine de l'eau, le pH est plus élevé en surface qu'en profondeur. Il diminue de façon conséquente avec la profondeur sur le premier kilomètre, puis se stabilise au-delà de 2 km de profondeur.

b. Le phytoplancton réalise la photosynthèse à faible profondeur (pour pouvoir exploiter l'énergie du rayonnement solaire).

L'équation de la photosynthèse est :

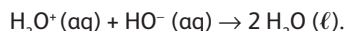


Elle montre la consommation du dioxyde de carbone. Ce dernier est acide, sa consommation entraîne une diminution de l'acidité et donc une augmentation du pH. À plus grande profondeur, le dioxyde de carbone n'est plus consommé et le pH est plus faible.

#### 44. ★ Interpréter des résultats d'expérience

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, valider.

a. b. L'équation de la réaction totale est :



L'avancement final de la réaction est égal à la quantité initiale de réactif limitant.

Expérience	Réactif limitant	$x_f$	$x_f$ (mmol)	$V_t$ (mL)	$c_f$ ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
1	proportions stœchiométriques	$c_A V_A$	10	200	$5,0 \times 10^{-2}$
2	proportions stœchiométriques	$c_A V_A$	5,0	100	$5,0 \times 10^{-2}$
3	$\text{H}_3\text{O}^+$	$c_A V_A$	50	150	$3,3 \times 10^{-1}$
4	$\text{HO}^-$	$c_B V_B$	50	150	$3,3 \times 10^{-1}$

c. La variation de température dépend de l'avancement volumique (même variation pour deux valeurs de  $c_f$  identiques, expériences 1-2 et 3-4, variations différentes pour deux valeurs de  $c_f$  différentes).

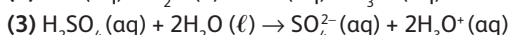
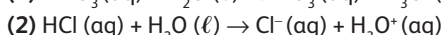
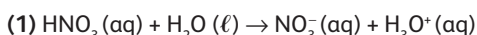
#### 45. ★ Fiabilité d'une recherche sur Internet

> COMPÉTENCES : Analyser, valider, communiquer.

La correction dépend des pages retenues par les élèves.

#### 46. ★★ S'auto-évaluer

L'eau de pluie acide contient des ions nitrate, chlorure et sulfate, produits des réactions totales de l'acide nitrique, de chlorure d'hydrogène et d'acide sulfurique avec l'eau :



Considérons un échantillon d'eau de pluie de volume  $V$  contenant une quantité  $n_1$  d'ions  $\text{NO}_3^-$ , une quantité  $n_2$  d'ions  $\text{Cl}^-$  et une quantité  $n_3$  d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

La réaction (1) a produit une quantité  $n_1$  d'ions  $\text{NO}_3^-$  et une quantité  $n_1$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

La réaction (2) a produit une quantité  $n_2$  d'ions  $\text{Cl}^-$  et une quantité  $n_2$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

La réaction (3) a produit une quantité  $n_3$  d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et une quantité  $2n_3$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

La quantité totale d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  présente est donc  $n_1 + n_2 + 2n_3$  et la concentration des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  est :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_1 + n_2 + 2n_3}{V} = c_1 + c_2 + 2c_3 \text{ où } c_1, c_2 \text{ et } c_3 \text{ sont}$$

les concentrations molaires des ions nitrate, chlorure et sulfate.

On connaît les concentrations massiques  $c_{m1}$ ,  $c_{m2}$  et  $c_{m3}$  de ces ions dans l'eau de pluie. On peut en déduire leurs concentrations molaires :  $c_1 = \frac{c_{m1}}{M_1}$  ;  $c_2 = \frac{c_{m2}}{M_2}$  et  $c_3 = \frac{c_{m3}}{M_3}$  où

$M_1$ ,  $M_2$  et  $M_3$  sont les masses molaires des ions nitrate, chlorure et sulfate.

$$\text{D'où : } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_{m1}}{M_1} + \frac{c_{m2}}{M_2} + 2 \frac{c_{m3}}{M_3}.$$

On en déduit le pH de l'eau de pluie :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log\left(\frac{c_{m1}}{M_1} + \frac{c_{m2}}{M_2} + 2 \frac{c_{m3}}{M_3}\right).$$

$$\text{A.N. : } M_1 = 14 + 3 \times 16 = 62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M_2 = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} ; M_3 = 32 + 16 \times 4 = 96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{1,24 \times 10^{-3}}{62} + \frac{0,35 \times 10^{-3}}{35,5} + \frac{2 \times 2,88 \times 10^{-3}}{96}\right) = 4,0.$$

pH < 7, il s'agit bien de pluies « acides ».

#### 47. ★★ Notice d'un pH-mètre

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, valider.

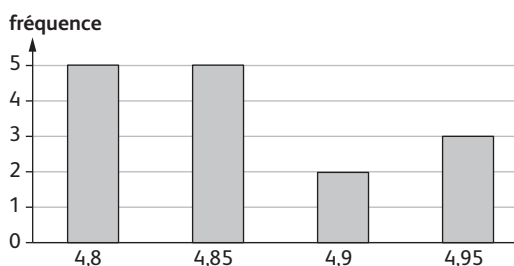
1. a. D'après la notice, l'incertitude sur la mesure de pH est de 0,01 unité.

b. Les informations relatives à l'étalonnage sont dans la rubrique « calibrage ». L'étalonnage doit se faire avec deux solutions (2 points d'après la notice). L'appareil peut identifier automatiquement 3 groupes de 2 solutions tampon.

2. a. Les différences entre les mesures effectuées portent sur le chiffre des 1/10 d'unité pH. La dispersion des mesures semble supérieure à l'incertitude donnée par la notice.

b. Valeur moyenne : 4,81, écart-type : 0,06. Pour un intervalle de confiance de 95 % : pH = 4,81 ± 2 × 0,06, soit pH = 4,8 ± 0,1.

c.



3. a. Le pH-mètre permet une mesure dans la plage 0-14, mais la sonde de pH ne permet une mesure que dans l'intervalle 0-12. Il n'est donc pas possible de mesurer un pH de 13 avec cette sonde.

b. Il faut conserver la sonde dans une solution de chlorure de potassium à 3 mol·L<sup>-1</sup>.

#### 48. ★★ Lac acide

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser.

Lorsque le niveau d'eau du lac augmente, le volume d'eau augmente mais la quantité d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> reste constante. La concentration en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> diminue par dilution et le pH augmente.

La quantité d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> est  $n = 10^{-\text{pH}_i} \times V_i$  où  $V_i$  est le volume initial du lac et pH<sub>i</sub> son pH initial.

Lorsque le niveau augmente de  $h$ , le volume du lac devient  $V_f = V_i + Sh$  (si on assimile le lac à un cylindre de surface  $S$ ). La concentration en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> devient :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = \frac{n}{V_f}.$$

$$\text{Le pH final est } \text{pH}_f = -\log \frac{10^{-\text{pH}_i} V_i}{V_i + Sh} = \text{pH}_i - \log \frac{V_i}{V_i + Sh}.$$

$$\text{La variation de pH est } \text{pH}_f - \text{pH}_i = -\log \frac{V_i}{V_i + Sh}.$$

$$\text{A.N. : } \text{pH}_f - \text{pH}_i = \log \frac{32 \times 10^6}{32 \times 10^6 + 41 \times 10^4 \times 10} = 0,05$$

#### 49. ★★ Neutralisation d'une solution acide

> COMPÉTENCES : Analyser, connaître, réaliser.

1. a. La masse d'un échantillon de volume  $V$  de la solution  $S_2$  est  $m_2 = \rho V$  où  $\rho$  est la masse volumique de l'eau. Cet échantillon contient une masse de chlorure d'hydrogène  $m_{\text{HCl}} = x m_2 = x \rho V$  et la quantité de chlorure d'hydrogène (de masse molaire  $M_{\text{HCl}}$ ) présente est

$$\text{donc } n_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}}.$$

$$\text{A.N. : } \rho = 1,0 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1} ; m_{\text{HCl}} = 0,37 \times 1,2 \times 1,0 \times 1,0 = 0,44 \text{ kg} ;$$

$$n_{\text{HCl}} = \frac{0,44 \times 10^3}{(35,5 + 1)} = 12 \text{ mol}.$$

b. La concentration molaire de la solution  $S_2$  est

$$c_2 = \frac{n_{\text{HCl}}}{V}.$$

$$\text{A.N. : } c_2 = \frac{12}{1} = 12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

On souhaite obtenir une solution fille de volume  $V$  et de concentration  $c_A$ .

On doit prélever un volume  $V_2$  de la solution mère véri-

$$\text{fiant } c_2 V_2 = c_A V, \text{ donc } V_2 = \frac{c_A V}{c_2}.$$

$$\text{A.N. : } V_2 = \frac{20 \times 1,0}{12} = 1,7 \text{ mL}.$$

2. a. Un échantillon de volume  $V = 1,0 \text{ L}$  de la solution  $S_3$  contient une quantité  $n_A = c_A V$  d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (issus de la réaction totale entre le chlorure d'hydrogène et l'eau).

$$\text{A.N. : } n_A = 20 \text{ mmol}.$$

On y ajoute une quantité  $n_B = c_B V_B$  d'ions hydroxyde où  $V_B$  est le volume occupé par 6 gouttes de la solution  $S_1$ .

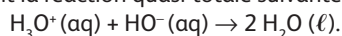
Le volume d'une goutte délivrée par la burette est :

$$V_B = \frac{1,0}{202} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mL} \text{ donc}$$

$$V_B = 6 \times 5,0 \times 10^{-2} = 3,0 \times 10^{-1} \text{ mL et}$$

$$n_B = 10 \times 3,0 \times 10^{-1} = 3,0 \text{ mmol}.$$

Il se produit la réaction quasi-totale suivante :



Son tableau d'avancement est :

		$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\ell)$		
État	Avancement	Quantités de matière		
initial	0	$n_A > n_B$	$n_B$	excès
final	$n_B$	$n_A - n_B$	0	excès

Il reste donc une quantité  $n_A - n_B$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  en solution

et une concentration  $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{n_A - n_B}{V}$ .

$$\text{A. N.: } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{20 - 3,0}{1,0} = 1,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b. Pour obtenir une solution neutre, il faudrait introduire autant d'ions  $\text{HO}^-$  que d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ce qui correspond à un nombre de gouttes  $p$  vérifiant :  $n_A = c_B \times p \times v_B$ , soit

$$p = \frac{n_A}{c_B \times v_B}.$$

$$\text{A. N.: } p = \frac{20}{10 \times 3,0 \times 10^{-1}} = 6,6.$$

La neutralité s'obtiendra donc entre la 6<sup>e</sup> et la 7<sup>e</sup> gouttes versées.

## 50. Examen pH-métrie

> COMPÉTENCES : Analyser, connaître, réaliser.

Le reflux gastro-œsophagien du nourrisson est une anormale remontée du contenu de l'estomac dans l'œsophage. Le milieu stomacal est très acide (pH de 1 à 3 d'après les données du document 5) et le reflux entraîne une brûlure des parois de l'œsophage.

Le diagnostic repose sur un examen pH-métrie. Il consiste en une mesure du pH de l'œsophage grâce à une sonde placée à l'extrémité de l'œsophage (quelques cm au dessus de la jonction avec l'estomac d'après le document 2) et reliée à un pH-mètre. La mesure est effectuée en continu sur plusieurs heures. Les courbes tracées représentent l'évolution du pH au cours du temps. Les heures de prises de biberon sont indiquées.

Les premières courbes proposées concernent un relevé du pH de l'œsophage d'un nourrisson sain, ainsi que l'allure de l'évolution du pH de son estomac.

La sonde relève un pH œsophagien constant voisin de 7, alors que le pH stomacal lui, décroît entre deux biberons (document 4). Nous pouvons expliquer cette évolution. La salive et le lait ont même pH (document 5). Le lait absorbé par le nourrisson ne modifie pas le pH de l'œsophage. En revanche, son introduction dans l'estomac provoque une augmentation du pH (l'estomac est rempli de lait de pH égal à 7). Le pH de l'estomac décroît de 7 (pH du lait) à 1 lorsque la digestion se produit. Il augmente de nouveau au biberon suivant.

Sur le tracé du pH œsophagien d'un nourrisson présentant un reflux, le pH n'est plus constant. Les variations observées ont la même allure entre deux biberons, dates auxquelles le pH mesuré est de 7, à cause du lait absorbé. Le tracé présente des décroissances périodiques du pH (d'une durée de quelques minutes toutes les 20 à 30 min), d'amplitudes de plus en plus grandes (1 unité pH

1 h après le biberon, 3 unités 1h45 après le biberon et jusqu'à 6 unités pH 3 heures après).

Nous pouvons interpréter chaque décroissance par un reflux du contenu de l'estomac vers l'œsophage : le pH mesuré par la sonde est alors le pH de l'estomac. Comme nous l'avons vu pour un nourrisson sain, le pH de l'estomac diminue entre deux biberons, le contenu de l'estomac qui remonte dans l'œsophage est de plus en plus acide ce qui explique pourquoi l'amplitude des variations de pH enregistrées est de plus en plus grande lorsque la durée s'écoulant après le biberon augmente. La variation du pH de l'œsophage du nourrisson malade peut donc s'expliquer par la présence d'un reflux périodique du contenu de l'estomac dans l'œsophage.

## EXERCICES Objectif BAC

Les fiches-guides permettant d'évaluer ces exercices par compétences sont disponibles sur le site :

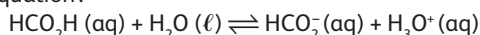
[sirius.nathan.fr/sirius2017](http://sirius.nathan.fr/sirius2017)

### 51. L'ACIDE FORMIQUE EN MILIEU BIOLOGIQUE

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser.

1. a. L'acide formique est un acide au sens de Brønsted car il est susceptible de céder un ion  $\text{H}^+$  pour donner l'ion formiate  $\text{HCO}_2^-$ .

b. La réaction qui provoque des brûlures est la réaction de l'acide formique avec l'eau. L'acide formique est un acide faible, cette réaction est un équilibre chimique d'équation :



2. a. L'acide chlorhydrique est un acide fort, il réagit donc de façon quasi-totale avec l'eau. Le pH d'une solution d'acide fort de concentration  $c$  (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) est égal à  $-\log c$ .

Pour obtenir un pH égal à 2,0 il faut donc une concentration d'acide fort égale à  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

b. On suppose, d'après l'énoncé, que l'estomac du tamarin contient une solution d'acide formique. L'acide formique est un acide faible, il ne réagit pas avec l'eau de façon quasi-totale. Une solution d'acide formique de concentration  $c'$  conduira à la formation d'ions oxonium en concentration inférieure à  $c'$ . Pour que le pH de la solution soit de 2,0, c'est-à-dire pour que la concentration en ions oxonium soit égale à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , il faut donc une concentration en acide formique  $c'$  supérieure à  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

c. Le tamarin ingère un très grand nombre de fourmis. Son estomac contient donc de l'acide formique. On suppose que la quantité d'acide formique est suffisante pour que le pH de son estomac soit égal à 2.

3. a. La dilution diminue la concentration en acide formique, ce qui conduit à une augmentation du pH.

b. Il faut diluer la solution mère, de concentration  $C_m$  d'un facteur 1,5. On obtiendra une solution fille de concentration  $C_f = \frac{C_m}{1,5}$ .

Pour ce faire, on prélève un volume  $V_m$  de solution mère que l'on introduit dans une fiole jaugée de volume  $V_f$  puis on complète à l'aide d'eau distillée. Calculons le volume  $V_m$  à prélever pour obtenir une solution fille de volume  $V_f = 2,0 \text{ L}$ . La dilution ne modifie pas les quantités de matière donc

$$C_f V_f = C_m V_m. \text{ On en déduit } V_m = \frac{V_f C_f}{C_m} = \frac{V_f}{1,5}.$$

A. N.:  $V_m = 1,3 \text{ L}$ .

## 52. ANALYSE ET SYNTHÈSE DE DOCUMENTS

### Du lait au yaourt

> COMPÉTENCES : **S'approprier, analyser, communiquer.**

Le lait est une solution dont la composition évolue au cours du temps pour donner le yaourt.

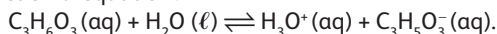
D'après le document 1, les modifications notables de la composition sont :

- la diminution de la concentration massique en lactose concomitante avec une augmentation de la concentration en galactose et avec une faible augmentation de la concentration en glucose ;
- la disparition de la caséine soluble au profit de caséine insoluble ;
- l'apparition de l'acide lactique ;
- la présence de bactéries.

L'ensemencement du lait par les bactéries est provoqué d'après l'énoncé.

Le lactose réagit avec l'eau (document 3) pour donner du galactose et du glucose, ce qui explique la diminution de la concentration en lactose et l'augmentation de la concentration en galactose. Le second produit de cette transformation, le glucose, est quant à lui utilisé par la fermentation lactique, processus auquel participent les bactéries (document 4) et conduisant à la formation d'acide lactique.

Cet acide faible (document 4) réagit avec l'eau selon la réaction d'équation :



Cette réaction conduit à l'augmentation de la concentration en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans le milieu et donc à une diminution du  $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$ .

Or, d'après le document 2, lorsque le pH diminue les micelles de caséine, initialement soluble, s'agrègent et forment un gel, ce qui explique l'épaississement du lait (par apparition de caséine insoluble)

## 53. RÉOLUTION DE PROBLÈME

### Chaulage d'un lac acide

> COMPÉTENCES : **S'approprier, analyser, réaliser, communiquer, connaître.**

1. La surface du lac visible sur le document 2 forme, de façon approximative, un disque de rayon  $R$  voisin de  $400 \text{ m}$  d'après l'échelle. Si l'on assimile le lac à un cylindre de rayon  $R$  et de hauteur  $h = 10 \text{ m}$  (profondeur moyenne du lac d'après le document 2), on peut évaluer son volume :  $V = \pi R^2 h = \pi \times 400^2 \times 10 \approx 5 \times 10^6 \text{ m}^3$ .

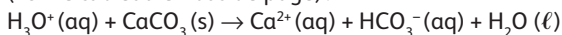
2. L'ajout de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  permet de relever le pH du lac car le carbonate de calcium peut réagir avec les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  selon la réaction suivante :  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$  (d'après les données). Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  sont donc consommés. Par conséquent, leur concentration diminue, ce qui entraîne l'augmentation souhaitée du  $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+])$ . On connaît le pH initial du lac et le pH final souhaité. On peut en déduire les concentrations initiales et finales en ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  :  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$  (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) ainsi que les quantités correspondantes en utilisant le volume du lac calculé en 1.

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V = 10^{-\text{pH}} \times V$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{ini}} = 10^{-5,5} \times 10^3 \times 5 \times 10^6 = 1,6 \times 10^4 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{fin}} = 10^{-6} \times 10^3 \times 5 \times 10^6 = 5 \times 10^3 \text{ mol}$$

Construisons le tableau d'avancement de la réaction (voir le tableau en bas de page) :



Il s'agit d'une réaction quasi-totale d'après le symbolisme utilisé. Le réactif limitant doit être  $\text{CaCO}_3$  pour qu'il reste des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  en fin de réaction.

On peut en déduire la quantité  $n$  de carbonate de calcium à utiliser et la masse  $m = n \times M_{\text{CaCO}_3}$  correspondante :

$$n = x_f = 1,6 \times 10^4 - 5 \times 10^3 = 1,1 \times 10^4 \text{ mol}$$

$$m = n \times M_{\text{CaCO}_3} = 1,1 \times 10^4 \times 100 = 1,1 \times 10^6 \text{ g}$$

$$= 1,1 \times 10^3 \text{ kg}$$

La masse de carbonate de calcium nécessaire à l'opération de chaulage est donc de  $1,1$  tonne.

## 54. ÉVALUATION DES COMPÉTENCES EXPÉRIMENTALES

### Modifier un pH

Pour cette évaluation, se reporter à la fiche-guide disponible sur le site :

[sirius.nathan.fr/sirius2017](http://sirius.nathan.fr/sirius2017)

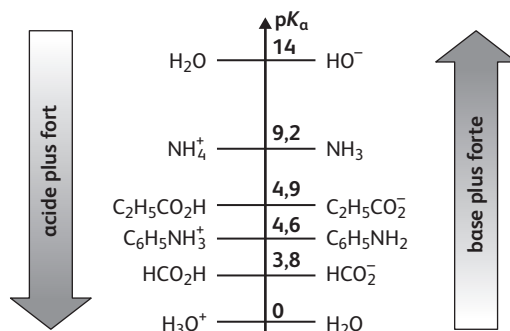
Tableau de la question 2 de l'exercice 53 :

		$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	+	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\rightarrow$	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	+	$\text{HCO}_3^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\ell)$
État	Avancement	Quantités de matière (mol)								
initial	0	$1,6 \times 10^4$		$n$						
final	$x_f$	$1,6 \times 10^4 - x_f = 5 \times 10^3$		$n - x_f = 0$		$x$		$x$		

## EXERCICES Appliquer le cours

### 12. Classer des couples acide faible/base faible

Acide	Base conjuguée	$K_a$	$pK_a$
$C_2H_5CO_2H$	$C_2H_5CO_2^-$	$1,3 \times 10^{-5}$	4,9
$C_6H_5NH_3^+$	$C_6H_5NH_2$	$2,5 \times 10^{-5}$	4,6
$NH_4^+$	$NH_3$	$6,3 \times 10^{-10}$	9,2
$HCO_2H$	$HCO_2^-$	$1,6 \times 10^{-4}$	3,8



### 13. Déterminer une constante d'acidité

a.  $HNO_2(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NO_2^-(aq) + H_3O^+(aq)$

b. On utilise la relation  $K_a = \frac{[NO_2^-] \times [H_3O^+]}{[HNO_2]}$ .

D'après l'équation de la réaction précédente, la réaction produit autant d'ions  $NO_2^-$  que d'ions  $H_3O^+$  donc dans la solution:  $[NO_2^-] = [H_3O^+]$ .

$$\text{D'où } K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{[HNO_2]}$$

$$\text{A. N.: } K_a = \frac{(3,1 \times 10^{-4})^2}{1,9 \times 10^{-4}} = 5,1 \times 10^{-4}.$$

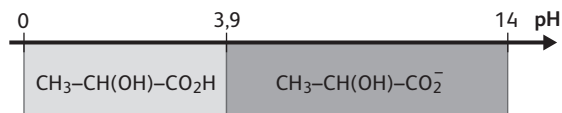
$$\text{c. } pK_a = -\log K_a ;$$

$$\text{A. N.: } pK_a = 3,3.$$

### 14. Utiliser un diagramme de prédominance

a. La base conjuguée a pour formule  $CH_3-CH(OH)-CO_2^-$ .

b. Les domaines de prédominance sont séparés par le  $pK_a$ .



c. À un pH de 6,5, l'acide lactique est sous sa forme basique.

### 15. Utiliser une constante d'acidité

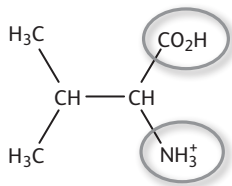
a. L'acide conjugué est l'ion  $CH_3-NH_3^+$ .

$$\text{b. } pH = pK_a + \log \left( \frac{[CH_3-NH_2]}{[CH_3-NH_3^+]} \right).$$

c. Pour  $\frac{[\text{CH}_3\text{-NH}_2]}{[\text{CH}_3\text{-NH}_3^+]} = 10$ ,  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log 10 = \text{p}K_a + 1$  donc  $\text{p}K_a = \text{pH} - 1 = 10,7$ .

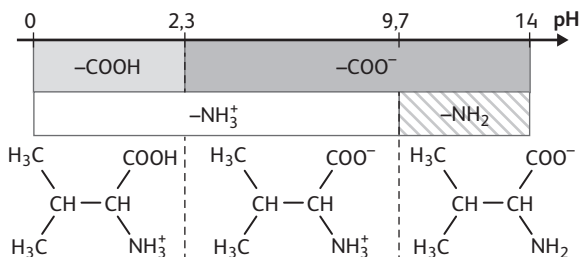
### 16. Étudier un acide $\alpha$ -aminé

a. Les groupes  $\text{CO}_2\text{H}$  et  $\text{NH}_3^+$  ont des propriétés acido-basiques.

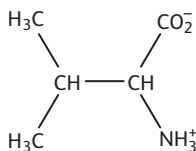


b. C'est le groupe carboxyle qui appartient au couple de  $\text{p}K_a$  le plus petit. Le  $\text{p}K_a$  du couple  $\text{-CO}_2\text{H}/\text{-CO}_2^-$  vaut 2,3, celui du couple  $\text{-NH}_3^+/\text{-NH}_2$  vaut 9,7.

c. On trace les domaines de prédominance de l'acide et de la base de chaque couple puis on combine les deux diagrammes :



d. D'après le diagramme, à  $\text{pH} = 7,5$  l'espèce prédominante est :



### 17. Préparer une solution tampon

a. Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu suite à l'addition d'une quantité modérée d'acide ou de base ou suite à une dilution modérée.

b.  $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$

c. Le pH souhaité est supérieur au  $\text{p}K_a$  ce qui correspond à une situation où la base est majoritaire. Il faut donc introduire davantage de base.

Tableau de la question 3 de l'exercice 22 :

		$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$			
État	Avancement	Quantités de matière			
initial	0	$n$	solvant	0	0
en cours	$x$	$n - x$	solvant	$x$	$x$
final	$x_f$	$n - x_f$	solvant	$x_f$	$x_f$

### 18. Comparer des solutions tampon

a. La solution contient autant d'acide que de sa base conjuguée, le pH est égal au  $\text{p}K_a$ , soit 9,2.

b.

	Solution 1	Solution 2
$c \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$
$\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{initial}}$	-0,17	-0,02

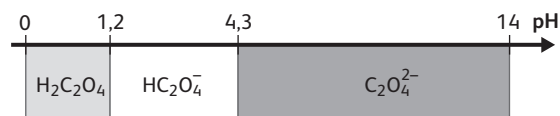
c. La meilleure des solutions tampon est celle pour laquelle les variations de pH sont les plus faibles : c'est la seconde, la plus concentrée.

## EXERCICES S'entraîner

### 19. Exercice résolu dans le manuel

### 20. Application de l'exercice résolu

1. Le diagramme de prédominance faisant apparaître les trois espèces est :



À  $\text{pH} 8,2$ , l'espèce prédominante est l'ion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .

2.  $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}$

A. N. :  $[\text{HO}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-8.2}} = 1,6 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

### 21. Exercice résolu dans le manuel

### 22. Application de l'exercice résolu

1.  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$

2.  $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}$

A. N. :  $[\text{HO}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-11.6}} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

3. Voir le tableau en bas de page.

$x_f = [\text{HO}^-] \times V$

A. N. :  $x_f = 4,0 \times 10^{-3} \times 0,1 = 4,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

$n - x_f = 5,2 \times 10^{-3} - 4,0 \times 10^{-4} = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Donc  $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2] = \frac{n - x_f}{V}$  et  $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2^+] = \frac{x_f}{V}$

A. N. :  $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2] = \frac{4,8 \times 10^{-3}}{0,10} = 4,8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



$$[C_8H_{11}N_4O_2] = \frac{x_f}{V} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3. Les concentrations (en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) des différentes espèces dans l'état final vérifient la relation :

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_8H_{10}N_4O_2]}{[C_8H_{11}N_4O_2]}$$

$$\text{A. N.: } \frac{10^{-11,6} \times 4,8 \times 10^{-2}}{4,0 \times 10^{-3}} = 3,0 \times 10^{-11}$$

$$pK_a = \log(3,0 \times 10^{-11}) = 10,5.$$

### 23. Apprendre à rédiger

> COMPÉTENCES : Connaître, analyser, réaliser.

a. Le graphique présente les proportions des formes acide et basique en fonction du pH. La forme acide prédomine pour des pH inférieurs au  $pK_a$  du couple. En milieu très acide, la forme acide est donc très majoritaire, c'est le cas de l'espèce représentée par la courbe rouge.

Donc rouge :  $\text{ClOH}$ , bleu :  $\text{ClO}^-$ .

b. D'après la relation  $\text{pH} = pK_a + \log \left( \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{ClOH}]} \right)$ , les

concentrations en  $\text{ClOH}$  et  $\text{ClO}^-$  sont égales lorsque le pH de la solution est égal au  $pK_a$  du couple. Sur le graphique, cette situation est repérée par l'intersection des courbes, dont l'abscisse correspond à  $\text{pH} = 7,5$ . Donc  $pK_a = 7,5$ .

c. Sur le graphique, on lit les proportions de chaque espèce pour un pH de 7,0. On trouve : 24 % de base  $\text{ClO}^-$  et 76 % d'acide  $\text{ClOH}$ .

### 24. ★ Titre alcalimétrique d'une eau

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, réaliser.

a.



b. Un pH de 7,7 correspond au domaine où l'acide  $\text{HCO}_3^-$  est majoritaire devant la base  $\text{CO}_3^{2-}$ . De plus cette valeur est très éloignée du  $pK_a$  : l'acide  $\text{HCO}_3^-$  est donc ultra-majoritaire devant  $\text{CO}_3^{2-}$  : donc  $[\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-]$ .

c. En négligeant le terme  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , le TAC s'écrit :

$$\text{TAC} = 100 \frac{[\text{HO}^-]}{2} + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{2} M_{\text{CaCO}_3}.$$

$$\text{D'où } [\text{HO}^-] + [\text{HCO}_3^-] = 2 \frac{\text{TAC}}{M_{\text{CaCO}_3}}.$$

On en déduit :

$$[\text{HCO}_3^-] = 2 \frac{\text{TAC}}{100 M_{\text{CaCO}_3}} [\text{HO}^-] = 2 \frac{\text{TAC}}{100 M_{\text{CaCO}_3}} \times \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$= 2 \frac{\text{TAC}}{100 M_{\text{CaCO}_3}} \times \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}$$

$$\begin{aligned} \text{A. N.: } [\text{HCO}_3^-] &= 2 \times \frac{7,8}{100 (40,1 + 12 + 16 + 3)} \times \frac{10^{-14}}{10^{-7,7}} \\ &= 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

### 25. ★ Traitement des piscines

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, valider.

a. On utilise la relation :

$$K_a = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HClO}]} \times \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-pK_a}}{10^{-\text{pH}}} = 10^{\text{pH} - pK_a}$$

A. N. :

$$\text{Pour } \text{pH} = 7,0 : \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 10^{7,0 - 7,5} = 0,32.$$

$$\text{Pour } \text{pH} = 7,6 : \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 10^{7,6 - 7,5} = 1,3.$$

b. Le  $pK_a$  du rouge de phénol est de 8,0. La zone de pH 7-7,6 fait partie de la zone de virage de cet indicateur coloré : zone dans laquelle une petite variation de pH entraîne une variation de couleur importante.

c. La couleur prise par la solution est comparée à l'échelle de teinte. La couleur dépend du pH de l'eau de la piscine, mais également de la concentration en indicateur coloré. Pour pouvoir utiliser l'échelle de teinte, il faut que la concentration totale en indicateur coloré soit identique à celle utilisée pour réaliser l'échelle de teinte. C'est pourquoi la pastille de rouge de phénol doit être introduite dans un volume donné d'eau.

### 26. ★ Culture cellulaire

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser.

a. La régulation du pH est assurée par la solution tampon PBS (*buffer* = tampon en anglais). Le contrôle de la valeur du pH est assuré par la présence de l'indicateur coloré « rouge de phénol ».

b. L'indicateur coloré est un couple acide-base de  $pK_a = 7,5$ . Sa forme acide (majoritaire si le pH du milieu est inférieur à 7,5) est jaune et sa forme basique (majoritaire si le pH du milieu est supérieur à 7,5) est rouge.

c. La couleur rose du rouge de phénol correspond à sa zone de virage. Une contamination bactérienne se traduit par une couleur jaune, ce qui correspond à une acidification du milieu. La couleur rouge qui apparaît lors d'une attaque fongique montre que cette dernière s'accompagne d'une élévation du pH.

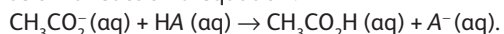
### 27. In English Please

> COMPÉTENCES : S'approprier, réaliser.

a. On utilise la relation :  $pK_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$

$$\text{A. N.: } \text{pH} = 4,75 + \log \left( \frac{0,175}{0,125} \right) = 4,9.$$

b. L'acide fort ajouté noté HA réagit avec la base  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  selon la réaction d'équation :

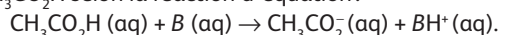


Cette réaction entraîne la consommation de l'ion  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  et la formation de l'acide  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ . La grandeur

$$\log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

diminue donc et le pH diminue.

La base forte ajoutée, notée B, réagit avec l'acide  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  selon la réaction d'équation :



Cette réaction entraîne la consommation de l'acide  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  et la formation de l'ion  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ . La grandeur

$\log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$  augmente donc et le pH augmente.

## 28. ★ Le bleu de thymol

> COMPÉTENCES : Analyser, valider.

La photographie montre que l'indicateur coloré peut présenter, en fonction du pH de la solution, trois teintes distinctes, séparées par des zones de virage entre deux couleurs :

pH	Couleur
1	rouge
2	orangée : zone de virage
3, 4, 5, 6, 7	jaune
7, 8, 9	verte : zone de virage
10, 11, 12	bleue

On en déduit que le bleu de thymol est un diacide dont les couples peuvent être notés  $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$  et  $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$ .  $\text{H}_2\text{A}$  est de couleur rouge,  $\text{HA}^-$  jaune et  $\text{A}^{2-}$  bleu.

On peut évaluer les  $\text{pK}_a$  de ces deux couples par les valeurs de pH correspondant au milieu des zones de virage : couple  $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-$ ,  $\text{pK}_{a1} = 2,0 \pm 0,5$  ; couple  $\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$ ,  $\text{pK}_{a2} = 9 \pm 1$ . Ces valeurs sont en accord avec les valeurs lues sur le document (1,9 et 9,2).

## 29. ★ Acide citrique

> COMPÉTENCES : Analyser, connaître, réaliser.

a. Couples :  $\text{H}_3\text{A}/\text{H}_2\text{A}^-$  ;  $\text{H}_2\text{A}^-/\text{HA}^{2-}$  ;  $\text{HA}^{2-}/\text{A}^{3-}$  (on obtient la formule de la base à partir de l'acide en retirant un atome d'hydrogène et en diminuant la charge d'une unité).

b. L'espèce la plus acide  $\text{H}_3\text{A}$  est majoritaire en milieu très acide. Celle qui lui succède lorsque le pH augmente est sa base conjuguée, etc.

D'où : courbe rouge :  $\text{H}_3\text{A}$ , verte ;  $\text{H}_2\text{A}^-$ , violette :

$\text{HA}^{2-}$ , bleue :  $\text{A}^{3-}$ .

c.  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$  en notant HA l'acide et  $\text{A}^-$  sa base conjuguée.

d. Les concentrations sont égales lorsque le pH est égal au  $\text{pK}_a$  du couple.

e. L'intersection des courbes représentant les proportions d'un acide et de sa base conjuguée correspond à l'égalité de leurs concentrations. L'abscisse de l'intersection des courbes donne donc le  $\text{pK}_a$  du couple considéré.

Couple	$\text{H}_3\text{A}/\text{H}_2\text{A}^-$	$\text{H}_2\text{A}^-/\text{HA}^{2-}$	$\text{HA}^{2-}/\text{A}^{3-}$
$\text{pK}_a$	3,1	4,8	6,4
$K_a = 10^{-\text{pK}_a}$	$7,9 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-7}$

## 30. ★ Régulation du pH sanguin

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, réaliser.

a. Le pH diminue lors de l'inspiration et augmente lors de l'expiration.

b. Les variations de la concentration en acide ( $\text{CO}_2(\text{aq})$ ) sont responsables de cette évolution.

$$\text{c. } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}.$$

d. Si l'on suppose que la concentration en ions  $\text{HCO}_3^-$  reste constante, lorsque  $[\text{CO}_2]$  diminue lors de l'expiration, le rapport  $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$  augmente et le pH également.

Inversement, lors de l'inspiration, ce rapport diminue et le pH aussi.

e. Il s'agit d'une réaction entre la base  $\text{NH}_3$  et l'acide  $\text{H}_3\text{O}^+$  :  
 $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

f. Cette réaction conduit à la consommation d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et donc à l'augmentation du  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$  du sang.

## 31. ★ S'auto-évaluer

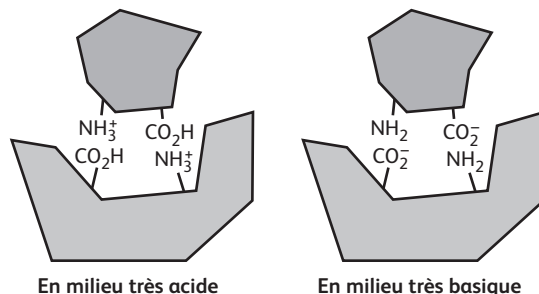
Deux groupes caractéristiques possédant des propriétés acido-basiques sont présents sur le substrat et sur l'enzyme. Ils appartiennent aux couples  $-\text{CO}_2\text{H}/-\text{CO}_2^-$  et  $-\text{NH}_3^+/-\text{NH}_2$ . En général le  $\text{pK}_a$  d'un couple  $-\text{CO}_2\text{H}/-\text{CO}_2^-$  est inférieur à celui d'un couple  $-\text{NH}_3^+/-\text{NH}_2$ . Les diagrammes de prédominance de ces deux couples sont :



En milieu très acide, les groupes carboxyle sont sous leur forme acide  $-\text{CO}_2\text{H}$ , et en milieu très basique sous leur forme basique  $-\text{CO}_2^-$ .

En milieu très basique, les groupes amino sont sous leur forme acide  $-\text{NH}_3^+$ , et en milieu très basique sous leur forme basique  $-\text{NH}_2$ .

On peut résumer ces remarques sur le schéma ci-dessous :



Dans ces milieux, il ne peut plus y avoir d'attraction entre charges opposées puisque l'un des groupes est sous une forme neutre : la liaison entre l'enzyme et le substrat ne peut pas s'établir et l'enzyme ne peut pas jouer son rôle de catalyseur.

### 32. ★ Influence de la température

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, valider.

a. Les concentrations molaires des espèces de masse molaire  $M$  se déduisent des masses  $m$  ajoutées dans un échantillon de volume  $V$  d'eau :

$$[\text{HB}^+] = \frac{m_{\text{HBCl}}}{V} \quad (\text{car en se dissolvant 1 mol de HBCl (s)}$$

$$\text{fournit une mole de HB}^+) \text{ et } [B] = \frac{m_B}{V}.$$

A. N. : la formule de brute de  $B$  est  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$  donc :  
 $M_B = 121 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

La formule de brute de HBCl est  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{Cl}$  donc :  
 $M_{\text{HBCl}} = 157,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

$$[\text{HB}^+] = \frac{2,0}{1} = 1,27 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1};$$

$$[B] = \frac{4,9}{1} = 4,05 \times 10^2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

$$\text{b. pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[B]}{[\text{HB}^+]}$$

$$\text{c. A. N. : à } 20^\circ\text{C, pH} = 8,3 + \log \frac{4,05}{1,27} = 8,8.$$

d. Le  $\text{p}K_a$  du couple diminue de 0,03 unité par élévation de 1 degré Celsius de la température.

Il vaut 8,3 à  $20^\circ\text{C}$ ; il diminue de  $0,03 \times (37 - 20) = 0,5$  à  $37^\circ\text{C}$  et augmente de  $0,03 \times (20 - 10) = 0,3$  à  $10^\circ\text{C}$ .

D'où, à  $37^\circ\text{C}$ :  $\text{pH} = 8,8 - 0,5 = 8,3$ .

À  $10^\circ\text{C}$ :  $\text{pH} = 8,8 + 0,3 = 9,1$ .

### 33. ★ Encre sympathique

> COMPÉTENCES : Analyser, communiquer.

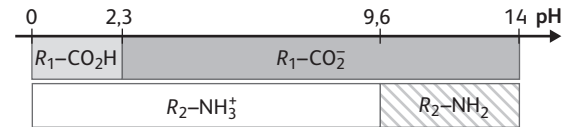
a. L'encre réalisée est une solution de la base  $\text{HCO}_3^-$ . Lorsqu'on écrit sur le papier avec la solution et que l'encre sèche (l'eau s'évapore), elle laisse des traces de cette base. Le jus de raisin est une solution dans laquelle les pigments colorés se comportent comme des indicateurs colorés (famille des anthocyanes). Sa couleur dépend du pH. Le jus de raisin a un pH initial donné (plutôt acide) dans lequel les pigments sont de couleur violette. En présence d'ion  $\text{HCO}_3^-$ , le pH est modifié, l'indicateur coloré change de forme acido-basique et donc de couleur.

b. La couleur du jus de raisin peut varier quand on lui ajoute certaines substances comme le bicarbonate de soude. Tu peux l'observer en ajoutant du bicarbonate de soude directement dans du jus de raisin: tu vois que la couleur du jus est modifiée. Quand tu écris sur la feuille, tu laisses des traces de bicarbonate de soude et quand tu peins ta feuille avec le jus de raisin, le jus change de couleur là où il rencontre les traces de bicarbonate de soude, ce qui révèle ton message qui apparaît d'une couleur différente du fond.

### 34. ★★ La charge des acides $\alpha$ -aminés

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, valider.

1. a.

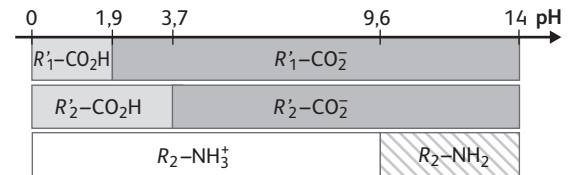


b. Dans l'intervalle  $[0; 2,3]$ , le groupe carboxyle est neutre et le groupe amino possède une charge  $+1$  (en unité de charge élémentaire  $e$ ). L'acide aminé possède donc une charge globale  $+1$ .

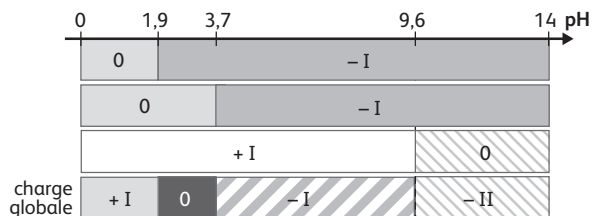
Dans l'intervalle  $[2,3; 9,6]$ , le groupe carboxyle possède une charge  $-1$  et le groupe amino possède une charge  $+1$ . L'acide aminé possède donc une charge globale  $-1 + 1 = 0$ .

Dans l'intervalle  $[9,6; 14]$ , le groupe carboxyle possède une charge  $-1$  et le groupe amino est neutre. L'acide aminé possède donc une charge globale  $-1$ .

2. a.



b. Sur le diagramme ci-dessous, on a remplacé les différentes formes par leur charge. Sur la dernière ligne, on fait la somme des charges pour déterminer la charge globale de l'acide aspartique pour chacun des 4 intervalles de pH déterminés :



3. À un pH égal à 7,0 par exemple, la valine est neutre et l'acide aspartique présente une charge  $-1$ .

### 35. ★★ Acidose métabolique

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, communiquer.

a. La valeur 7,4 du pH du sang est supérieure au  $\text{p}K_a$  du couple (6,1). La forme basique  $\text{HCO}_3^-$  prédomine donc devant la forme acide ( $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ ).

$$\text{b. pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

$$\text{c. A. N. : } [\text{CO}_2] = 2,3 \times 10^{-4} \times 5,3 \times 10^3 = 1,2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

La relation de la question b. peut s'écrire :

$$K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2]} \quad [\text{HCO}_3^-] = K_a = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\text{A. N. : } [\text{HCO}_3^-] = 10^{-6,1} \times \frac{1,2}{10^{-7,4}} = 24 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

d. Un défaut d'ions  $\text{HCO}_3^-$  entraîne une diminution du pH du sang comme le montre la relation **b**. Pour maintenir le pH constant, il faut également diminuer la concentration en  $\text{CO}_2$  dissous. L'organisme tente d'obtenir cette diminution en amplifiant la respiration (chaque expiration expulse du  $\text{CO}_2$  et diminue sa concentration sanguine).

### 36. ★★ Indicateur coloré à utiliser avec modération

> COMPÉTENCES : Analyser, réaliser, valider.

1. a. La solution est rouge, ce qui correspond à la couleur de la forme acide majoritaire dans cette solution commerciale.

b. Un échantillon de solution de masse  $m = 100 \text{ g}$  a un volume  $V$  d'environ  $100 \text{ mL}$  (si l'on assimile la solution à de l'eau de masse volumique  $1 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Il contient une masse d'hélianthine égale à  $0,1\% \times m$ , soit une quantité

$$n = \frac{10^{-3} \times m}{M} \text{ d'hélianthine de masse molaire } M.$$

$$\text{D'où la concentration : } c = \frac{10^{-3} m}{V}$$

$$\text{A. N.: } \frac{10^{-3} \times 0,1}{0,1} = 3,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

2. La solution  $S_1$  est une solution d'acide, la solution est donc acide, c'est-à-dire de pH inférieur à 7,0 à 25 °C.

La solution  $S_2$  est une solution de base, la solution est donc basique, c'est-à-dire de pH supérieur à 7,0 à 25 °C.

3. Le pH de la solution  $S_2$  est supérieur à 7 donc supérieur au  $\text{pK}_a = 3,5$  de l'hélianthine. La forme acido-basique majoritaire de cet indicateur coloré sera donc la forme basique. On prévoit donc que la couleur de la solution  $S_2$ , à laquelle on aura ajouté quelques gouttes d'hélianthine, aura la couleur de sa base conjuguée, c'est-à-dire jaune.

4. a. La couleur du tube n°2 est jaune comme prévu.

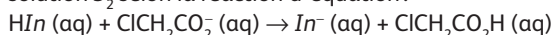
b. La couleur rouge du tube n°1 montre que l'espèce majoritaire y est  $\text{HIn}$  ce qui signifie que le pH de la solution est inférieur au  $\text{pK}_a$  du couples  $\text{HIn}/\text{In}^-$ , c'est-à-dire inférieur à 3,5. Le pH du second tube de couleur jaune est quant à lui supérieur à 3,5, mais on sait d'après la question 3. qu'il est même supérieur à 7.

c. Dans la solution  $S_2$ , la forme majoritaire de l'hélianthine est  $\text{In}^-$ .

5. a. Les tubes n°1 et 3 présentent la même couleur rouge mais l'intensité des teintes est différente. La couleur du tube n°3 est plus intense parce que l'indicateur coloré y est plus concentré.

b. En revanche, entre les tubes n°2 et 4, il n'y a pas qu'une différence d'intensité: le tube n°2 est jaune pâle alors que le tube n°4 est orangé foncé. Le tube n°2 contient l'espèce  $\text{In}^-$  à faible concentration alors que le tube n°4 contient un mélange  $\text{HIn}$  et  $\text{In}^-$  à plus grande concentration.

c. L'hélianthine introduite sous sa forme acide en grande quantité a réagi avec la base  $\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-$  présente dans la solution  $S_2$  selon la réaction d'équation:



6. La réaction écrite en 5 c. se produit également dans le tube n°2 mais la quantité de  $\text{HIn}$  introduite est très faible et la réaction n'entraîne qu'une très petite modification de la concentration en ion  $\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-$ .

Les indicateurs colorés sont des espèces acido-basiques, susceptibles de modifier le pH du milieu dans lequel elles sont introduites si leur quantité est trop importante. Il faut donc les utiliser avec modération.

### 37. Formulation de l'aspirine

> COMPÉTENCES : Analyser, s'approprier, communiquer.

L'aspirine est un couple acide faible (l'acide salicylique  $\text{HA}$ )/base faible (l'ion salicylate  $\text{A}^-$ ) de  $\text{pK}_a = 3,5$ . L'acide est liposoluble et faiblement soluble dans l'eau, la base est hydrosoluble et faiblement soluble dans les lipides.

L'aspirine ingérée par voie orale peut être absorbée dans le sang au niveau de l'estomac ou au niveau de l'intestin. L'absorption est plus rapide quand elle a lieu au niveau de l'estomac, l'effet est retardé quand elle a lieu dans l'intestin.

L'effet secondaire principal de l'aspirine est une toxicité gastrique: en présence d'aspirine, les parois stomacales sont moins protégées contre l'acidité de l'estomac.

Le milieu stomacal est très acide (pH égal à 2). La muqueuse gastrique est protégée de cette acidité par les prostaglandines. Or, l'aspirine inhibe la synthèse de ces prostaglandines en se dissolvant dans les graisses de la muqueuse gastrique. La toxicité de l'aspirine est donc liée à sa possible dissolution dans les parois stomacales. Dans le milieu stomacal de pH égal à 2 et donc inférieur au  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{HA}/\text{A}^-$ , c'est la forme acide, toxique pour les muqueuses gastriques qui est majoritaire.

Les formulations proposées exploitent les propriétés acido-basiques de l'aspirine.

– L'aspirine peut être ingérée dissoute dans un verre d'eau. La forme ingérée est alors basique. C'est le cas de l'ASPEGIC qui contient l'ion acétylsalicylate.

La solubilisation dans l'eau peut être obtenue par réaction acido-basique, c'est le cas de la formulation effervescente qui contient l'acide acétylsalicylique  $\text{HA}$  et la base hydrogénocarbonate. La solubilisation de l'aspirine repose alors sur la formation de l'ion acétylsalicylate selon la réaction d'équation:

$\text{HA} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{A}^- + (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$ . Le dioxyde de carbone formé n'est pas suffisamment soluble dans l'eau: du dioxyde de carbone gazeux se forme, d'où l'aspect « effervescent ».

Cette formulation permet une bonne dissolution de l'aspirine, ce qui favorise son absorption plus rapide au niveau de l'estomac. L'effet est rapide mais il présente l'inconvénient de présenter la toxicité gastrique évoquée précédemment.

– L'aspirine peut être avalée en comprimés gastro-résistants (ASPIRINE pH8TM). Le principe actif est dissimulé sous un enrobage qui résiste à l'acidité de l'estomac et traverse l'estomac sans être dissous. Le comprimé se dissout au niveau de l'intestin, à un pH de 8 supérieur au  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{HA}/\text{A}^-$ . La forme majoritaire est alors

l'ion salicylate  $A^-$ . Cette formulation évite la toxicité gastrique de l'aspirine mais l'effet thérapeutique est retardé. Les documents ne permettent pas de savoir si la forme basique est bien soluble dans les parois de l'intestin, mais on peut supposer que ces parois sont lipidiques et que l'absorption est alors difficile puisque la forme majoritaire n'est pas liposoluble.

## EXERCICES Objectif BAC

Les fiches-guides permettant d'évaluer ces exercices par compétences sont disponibles sur le site : [sirius.nathan.fr/sirius2017](http://sirius.nathan.fr/sirius2017)

### 38. *HELICOBACTER PYLORI*, UNE BACTÉRIE QUI SURVIT EN MILIEU TRÈS ACIDE

> COMPÉTENCES : Connaître, analyser, réaliser.

1. a. Il s'agit d'une réaction acido-basique :

$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$  (flèche → acceptée aussi puisqu'à ce stade on ne sait pas s'il s'agit d'une base faible ou forte).

Voir le tableau d'avancement de la réaction en bas de page.

b. La valeur du pH permet de déterminer  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$  puis, grâce à la relation  $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-]$  (avec les concentrations en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) :

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}}$$

$$\text{A. N. : } [\text{HO}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-10,8}} = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

D'après le tableau d'avancement, la quantité d'ions hydroxyde dans la solution,  $n_{\text{HO}^-}$ , est égale à l'avancement final.

Or  $n_{\text{HO}^-} = [\text{HO}^-] \times V$ , donc  $x_f = [\text{HO}^-] \times V$

$$\text{A.N. : } x_f = 6,3 \times 10^{-4} \times 0,2 = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

c. L'avancement maximal de la réaction est égal à  $n = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ . On constate que  $x_f < n$ . La réaction n'est donc pas totale, ce qui signifie que l'ammoniac est une base faible.

d. Dans l'état final, les concentrations en ammoniac  $\text{NH}_3$  et en ions ammonium  $\text{NH}_4^+$  sont liées par :

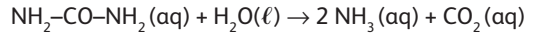
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Or, d'après le tableau d'avancement,  $n_{\text{HO}^-} = n_{\text{NH}_4^+}$ , donc  $[\text{NH}_4^+] = [\text{HO}^-]$  et :

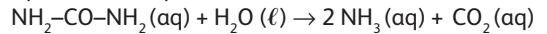
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{HO}^-]} = 10^{-\text{pH}} \frac{\frac{n x_f}{V}}{\frac{x_f}{V}} = 10^{-\text{pH}} \times \frac{n - x_f}{x_f}$$

$$\text{A.N. : } K_a = 10^{-10,8} \frac{5,0 \times 10^{-3} \times 1,3 \times 10^{-3}}{1,3 \times 10^{-4}} = 5,9 \times 10^{-10}$$

D'où  $\text{p}K_a = -\log(K_a) = 9,2$ . Cela correspond bien à la valeur donnée dans l'énoncé.



2. On ajuste les nombres stœchiométriques pour que l'équation soit équilibrée :



3. a. Le pH d'une solution d'acide fort de concentration initiale  $c$  se calcule grâce à :  $\text{pH} = -\log(c)$ .

$$\text{A. N. : } \text{pH} = -\log(1,0 \times 10^{-2}) = 2,0.$$

b. Pour répondre à cette question, on s'appuie sur un diagramme de prédominance :



À un pH de 2, l'espèce majoritaire est  $\text{NH}_4^+$ .

c. L'ammoniac produit par la bactérie réagit avec les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ce qui entraîne une diminution de leur concentration au voisinage de la bactérie, et donc une augmentation du pH dans son environnement proche, c'est ce qui permet à la bactérie de survivre dans ce milieu très acide.

### 39. RÉOLUTION DE PROBLÈME

#### Électrophorèse

> COMPÉTENCES : S'approprier, connaître, analyser, réaliser.

D'après le document 1, le sens de migration de l'acide  $\alpha$ -aminé dépend de sa charge. Cette charge est liée à la présence de groupes caractéristiques carboxyle ou amino possédant des propriétés acido-basiques dont la forme prédominante dépend du pH.

Le papier est imbibé d'une solution tampon qui impose une valeur de pH constante pendant la migration.

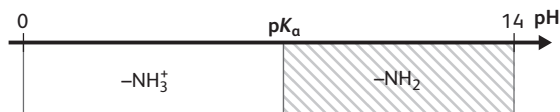
Connaissant le  $\text{p}K_a$  des couples acido-basiques présents pour chaque acide  $\alpha$ -aminé, on peut déterminer la forme prédominante de chaque groupe pour toute valeur de pH à l'aide d'un diagramme de prédominance et en déduire le signe global de l'acide  $\alpha$ -aminé.

Tableau de la question 1.a. de l'exercice 38 :

		$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$			
État	Avancement	Quantités de matière (mol)			
initial	0	$n$	solvant	0	0
en cours	$x$	$n - x$	solvant	$x$	$x$
final	$x_f$	$n - x_f$	solvant	$x_f$	$x_f$

On utilisera la propriété suivante :

- $\text{pH} > \text{pK}_a$  : la base faible prédomine ;
- $\text{pH} < \text{pK}_a$  : l'acide faible prédomine.



Pour l'alanine :

	0	2,3	9,7	14
	-CO <sub>2</sub> H	-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-NH <sub>2</sub>	
charge	+	0	-	

Pour la lysine :

	0	2,2	9,2	10,7	14
	-CO <sub>2</sub> H	-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-NH <sub>2</sub>	-NH <sub>2</sub>	
	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-NH <sub>2</sub>	
charge	2+	+	0	-	

Pour que les deux acides  $\alpha$ -aminés soient bien séparés, il faut choisir un pH pour lequel ils possèdent tous les deux une charge différente, de manière à ce qu'ils migrent différemment.

À un pH de 7 par exemple, la lysine (chargée +1) migre vers la borne - et l'alanine, neutre, ne migre pas.

## 40. ANALYSE ET SYNTHÈSE DE DOCUMENTS

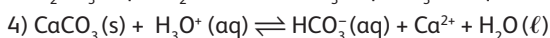
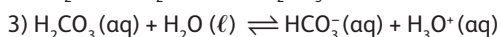
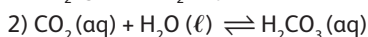
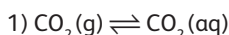
### Acidification des océans

> COMPÉTENCES : S'approprier, analyser, réaliser, communiquer, connaître.

1. Ces organismes possèdent une coquille ou un squelette possédant du calcium sous la forme de carbonate de calcium. La formation de la coquille ou du squelette est donc une calcification selon la définition du document 2.

2. D'après le document 3, le dioxyde de carbone réagit avec l'eau pour former un acide (l'acide carbonique). La réaction de cet acide faible (doubles flèches traduisant une réaction équilibrée) avec l'eau conduit à la formation d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (notés  $\text{H}^+$  dans le document) et donc à l'augmentation de leur concentration entraînant une diminution du  $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$  avec  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

3. La destruction des coquilles en carbonate de calcium peut s'expliquer par la succession des réactions suivantes :



4. D'après le document 1, l'augmentation du taux de dioxyde de carbone atmosphérique s'accompagne de l'augmentation de  $\text{pCO}_2$  de l'eau de mer, c'est-à-dire d'une augmentation de la concentration de  $\text{CO}_2$  dissous dans l'eau. Cette augmentation entraîne une acidification (diminution de pH) qui s'explique par les réactions d'équations 1) à 3) (question 3). Les coraux, organismes calcifiants (document 2, question 1), possèdent un squelette en carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  qui est détruit par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  selon la réaction d'équation 4) (question 3). Une augmentation du taux de dioxyde de carbone atmosphérique entraîne donc la destruction de ce squelette par acidification de l'eau de mer, nuisant au développement des coraux.

## 41. ÉVALUATION DES COMPÉTENCES EXPÉRIMENTALES

### Mesurer une constante d'acidité

Pour cette évaluation, se reporter à la fiche-guide disponible sur le site :

[sirius.nathan.fr/sirius2017](http://sirius.nathan.fr/sirius2017)