

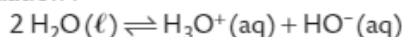
# CHIMIE DES SOLUTIONS

## FORCE DES ACIDES ET DES BASES

### 3 Associer une constante d'équilibre à une équation de réaction

Mobiliser des connaissances.

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  $\text{OH}^-$  (aq).

### 3 Associer une constante d'équilibre à une équation de réaction

1. La constante d'équilibre est :

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

$$2. [\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{1,0 \times 10^{-4,6}} = 1,0 \times 10^{-9,4} \\ = 4,0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### 4 Exploiter le produit ionique de l'eau

Mobiliser ses connaissances ; effectuer un calcul.

La concentration en ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  (aq) d'une solution aqueuse est  $3,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

- Écrire l'expression du produit ionique de l'eau  $K_e$ .
- Calculer la concentration en ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  (aq) de la solution.
- Déterminer le pH de la solution aqueuse.

### 4 Exploiter le produit ionique de l'eau

$$1. K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{éq}}$$

$$2. [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{3,2 \times 10^{-6}} \\ = 3,1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$3. \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = -\log (3,1 \times 10^{-9}) = 8,5$$

### 6 Exploiter la composition finale d'une solution

Exploiter des informations.

L'état final de la réaction entre la base méthylamine  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  (aq) et l'eau  $\text{H}_2\text{O}(\ell)$  est décrit ci-dessous. Le volume de la solution est  $V = 100,0 \text{ mL}$ .

Équation	$\text{CH}_3\text{NH}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$
État final	0,75 mmol    Solvant    0,25 mmol    0,25 mmol

- Déterminer la concentration en ions hydroxyde  $\text{HO}^-$  (aq) à l'état final.
- En déduire la valeur de la concentration en ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+$  à l'état final, puis celle du pH de la solution.
- Déterminer la valeur de la concentration  $C$  en méthylamine de la solution.

### 6 Exploiter la composition finale d'une solution

$$1. x_f = n_{\text{éq}}(\text{HO}^-) = 0,25 \text{ mmol} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{n_{\text{éq}}(\text{HO}^-)}{V} = \frac{2,5 \times 10^{-3}}{100,0 \times 10^{-3}} \\ = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$2. [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{2,5 \times 10^{-2}} \\ = 4,0 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Donc } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 12$$

$$3. n_f(\text{CH}_3\text{NH}_2) = C \times V - x_f \text{ soit :}$$

$$C = \frac{n_f(\text{CH}_3\text{NH}_2) + x_f}{V} = \frac{7,5 \times 10^{-4} + 2,5 \times 10^{-4}}{100,0 \times 10^{-4}} \\ C = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

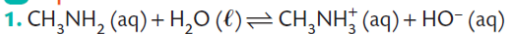
### 8 Exploiter un taux d'avancement final

Mobiliser ses connaissances ; effectuer un calcul.

Soit une solution aqueuse de concentration  $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en méthylamine  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  apporté. Le taux d'avancement final de la réaction entre cette base et l'eau est  $\tau = 0,22$ .

- Écrire l'équation de la réaction entre la méthylamine et l'eau.
- Calculer les concentrations des espèces présentes dans la solution à l'état final.

### 8 Exploiter un taux d'avancement final



$$2. x_{\text{max}} = C \times V ; x_f = n_f(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = n_f(\text{HO}^-) ; \\ \text{donc } [\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_f \times V = [\text{HO}^-]_f \times V ; \text{ soit } [\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_f = [\text{HO}^-]_f$$

$$\text{Or } \tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_f \times V}{C \times V} = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_f}{C} ;$$

$$\text{donc } [\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_f = [\text{HO}^-]_f = \tau \times C \\ = 0,22 \times 1,0 \times 10^{-2} \\ = 2,2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Et } [\text{CH}_3\text{NH}_2]_f = C - [\text{CH}_3\text{NH}_3^+]_f \\ = 1,0 \times 10^{-2} - 2,2 \times 10^{-3} \\ = 7,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### 10 Calculer une constante d'acidité

Exploiter des informations ; effectuer un calcul

La transformation modélisée par la réaction de l'acide lactique avec l'eau  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  n'est pas totale.

- Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- Exprimer la constante d'acidité  $K_A$  associée.
- Un état d'équilibre est caractérisé par :  
 $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 2,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .  
 En déduire la valeur la concentration  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]_{\text{éq}}$ .

Donnée

$$\text{p}K_A(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3(\text{aq}) / \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-(\text{aq})) = 3,9$$

**10 Calculer une constante d'acidité**

- $C_3H_6O_3(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons C_3H_5O_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$
- $K_A = \frac{[C_3H_5O_3^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[C_3H_6O_3]_{\text{éq}}}$
- $[C_3H_6O_3]_{\text{éq}} = \frac{[C_3H_5O_3^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{K_A} = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}^2}{10^{-pK_A}}$   
 $= \frac{(2,5 \times 10^{-3})^2}{10^{-3,9}} = 50 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$

**12 Comparer la force de trois bases dans l'eau**

| Exploiter des informations.

Trois solutions aqueuses sont obtenues en dissolvant dans l'eau de l'ammoniac  $NH_3$ , de la méthylamine  $CH_3NH_2$  et de l'hydroxylamine  $NH_2OH$  de même concentration en soluté apporté.

- En justifiant, attribuer à chaque solution le taux d'avancement final correspondant parmi les valeurs suivantes :  $\tau = 0,25$  ;  $\tau = 4,0\%$  et  $\tau = 1,0 \times 10^{-3}$ .

**Données**

- $pK_{A1}(NH_4^+(aq) / NH_3(aq)) = 9,2$  ;
- $pK_{A2}(NH_2OH^+(aq) / NH_2OH(aq)) = 9,9$  ;
- $pK_{A3}(CH_3NH_3^+(aq) / CH_3NH_2(aq)) = 10,6$ .

**12 Comparer la force de trois bases dans l'eau**

À concentrations apportées égales, plus une base est forte dans l'eau, plus son  $pK_A$  est grand et plus le taux d'avancement final est grand. Ainsi :

Base	$pK_A$	$\tau$
$CH_3NH_2$	10,6	0,25
$NH_2OH$	9,9	0,040
$NH_3$	9,2	$1,0 \times 10^{-3}$

**13 Tracer un diagramme de prédominance**

| Construire un diagramme.

Le pH d'une solution aqueuse contenant de l'acide nitreux  $HNO_2(aq)$  est  $pH = 4,5$ .

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

**Donnée**

$pK_A(HNO_2(aq) / NO_2^-(aq)) = 3,3$

Utiliser le réflexe 4

**13 Tracer un diagramme de prédominance**

Comme  $pH > pK_A$ , l'espèce prédominante dans la solution est donc l'ion  $NO_2^-(aq)$ .

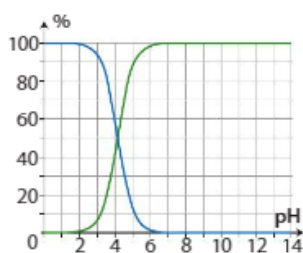
Diagramme de prédominance :



**14 Exploiter un diagramme de distribution**

| Exploiter un graphique.

Le diagramme de distribution ci-contre représente les pourcentages des espèces acide benzoïque  $C_6H_5CO_2H(aq)$  et ions benzoate  $C_6H_5CO_2^-(aq)$  d'une solution en fonction de son pH.



- En justifiant, associer chacune de ces courbes à l'espèce correspondante.

- Déterminer graphiquement la valeur du  $pK_A$  du couple  $C_6H_5CO_2H(aq) / C_6H_5CO_2^-(aq)$ .

**14 Exploiter un diagramme de distribution**

- Lorsque le pH est voisin de 0, l'acide prédomine sur la base du couple. Ainsi, la courbe bleue est celle de l'acide benzoïque et la courbe verte est celle de l'ion benzoate.
- On a  $pH = pK_A$  à l'intersection des deux courbes. Graphiquement,  $pK_A = 4,2$ .

**17 Reconnaître un effet tampon**

| Proposer un protocole.

On dispose de différentes solutions :

$S_1$ : solution de concentration $C = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en acide chlorhydrique	$pH = 2,0$
$S_2$ : 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	$pH = 2,5$
$S_3$ : solution obtenue par dissolution de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide éthanóïque $CH_3CO_2H$ et de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ d'éthanoate de sodium dans de l'eau distillée	$pH = 4,75$
$S_4$ : solution $S_3$ à laquelle a été ajoutée $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ d'acide chlorhydrique sans variation de volume	$pH = 4,71$

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

**17 Reconnaître un effet tampon**

- La solution  $S_3$  pourrait être une solution tampon car son pH varie très peu lors de l'ajout d'une petite quantité d'acide.
- Il faudrait voir comment évolue son pH lors de l'ajout d'une petite quantité de base ou d'eau.

**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 :  $AH_2^+ / AH$  de  $pK_{A1} = 4,3$  et  $AH / A^-$  de  $pK_{A2} = 7,0$ .

La présence des espèces  $AH_2^+$ , AH et  $A^-$  en solution donne, respectivement, une coloration rouge, violette et bleue aux pétales.

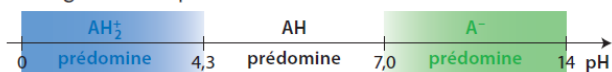
- Écrire les équations des réactions des acides  $AH_2^+(aq)$  et AH (aq) avec l'eau.
- Construire le diagramme de prédominance des espèces  $AH_2^+(aq)$ , AH (aq) et  $A^-(aq)$ .
- Associer les constantes d'acidité ci-dessous aux équations de la question 1 :

$$\frac{[A^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} \text{ et } \frac{[AH]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH_2^+]_{\text{éq}}}$$

- Identifier l'acide le plus fort dans l'eau.
- Calculer la constante d'acidité  $K_{A2}$  du couple  $AH / A^-$ .
- Une solution S contenant l'espèce AH a un pH égal à 10,0.
  - Exprimer puis calculer la valeur du rapport  $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$ .
  - En déduire la couleur de la solution S.
- 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.

### 20 Les couleurs des hortensias

- $AH_2^+(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons AH(aq) + H_3O^+(aq)$  (1)  
 $AH(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq)$  (2)
- Diagramme de prédominance :



- $\frac{[A^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$  constante d'acidité associée à l'équation (2)  
 et  $\frac{[AH]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH_2^+]_{\text{éq}}}$  constante d'acidité associée à l'équation (1).
- À concentration apportée égale, l'acide le plus fort dans l'eau est celui qui a la plus petite valeur de  $pK_A$ .  
 Or  $pK_{A1} < pK_{A2}$ , donc l'acide  $AH_2^+(aq)$  est plus fort que l'acide  $AH(aq)$ .

- $K_{A2} = 10^{-pK_{A2}} = 10^{-7,0}$ .

- $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} = \frac{K_{A2}}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = \frac{1,0 \times 10^{-7,0}}{1,0 \times 10^{-10,0}} = 1,0 \times 10^3$ .

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

### 21 Python

#### Diagramme de distribution informatisé

Utiliser un langage de programmation ; effectuer des calculs.

On considère une solution aqueuse S de concentration C en acide faible apporté.

- Écrire l'expression de la constante d'acidité  $K_A$  du couple  $AH / A^-$ .
  - Établir la relation entre C,  $[AH]_{\text{éq}}$  et  $[A^-]_{\text{éq}}$ .
- À partir des deux relations précédentes, montrer que le pourcentage en acide AH s'écrit :

$$\% (AH) = 100 \times \frac{[AH]_{\text{éq}}}{C} = \frac{100}{1 + 10^{pH - pK_A}}$$

- En déduire l'expression du pourcentage en base  $A^-$ .
- Le programme Python ci-dessous permet de tracer le diagramme de distribution d'un couple acide-base de  $pK_A$  connu. Identifier les lignes du programme permettant de calculer les pourcentages en acide et en base.

```

1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3 pKA=float(input('pKA du couple HA / A- ?'))
4 pH = np.linspace(0,14,1000)
5 pHA = [100/(1+10**(i-pKA)) for i in pH]
6 pA = [100/(1+10**(pKA-i)) for i in pH]
7 plt.title("Diagramme de distribution d'un couple HA/A-")
8 plt.xlabel('pH')
9 plt.ylabel('%')
10 plt.axis(xmin=0,xmax=14,ymin=0,ymax=100)
11 plt.xticks(range(15))
12 plt.yticks(range(0,110,10))
13 plt.grid(linestyle="--")
14 plt.plot(pH, pHA, color='r', label='% en HA')
15 plt.plot(pH, pA, color='b', label='% en A-')
16 plt.legend()
17 plt.show()

```

- En utilisant le programme, tracer le diagramme de distribution du couple  $HClO(aq) / ClO^-(aq)$  de  $pK_A$  égal à 7,5.
- À partir du graphe, déterminer les valeurs du pH telles que :

- $\frac{[HClO]_{\text{éq}}}{[ClO^-]_{\text{éq}}} = 10$
- $\frac{[HClO]_{\text{éq}}}{[ClO^-]_{\text{éq}}} = 0,10$

- Proposer une modification du programme qui permette de tracer le diagramme de distribution pour deux couples acide-base  $AH_2 / AH$  et  $AH / A^-$  dont les deux  $pK_A$  sont connus. L'appliquer à l'exercice 20.

### 21 Python

#### Diagramme de distribution informatisé

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

- $C = [AH]_{\text{éq}} + [A^-]_{\text{éq}}$ .

- On a :  $[A^-]_{\text{éq}} = C - [AH]_{\text{éq}}$ .

En reportant dans  $K_A$  :  $K_A = \frac{(C - [AH]_{\text{éq}}) \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$

soit  $\frac{K_A}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = \frac{(C - [AH]_{\text{éq}})}{[AH]_{\text{éq}}}$  et  $\frac{10^{-pK_A}}{10^{-pH}} = \frac{C}{[AH]_{\text{éq}}} - 1$ .

D'où  $\frac{C}{[AH]_{\text{éq}}} = 1 + \frac{10^{-pK_A}}{10^{-pH}} = 1 + 10^{pH - pK_A}$  ;

soit  $\frac{[AH]_{\text{éq}}}{C} = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_A}}$ .

Et finalement :  $\% (AH) = 100 \times \frac{[AH]_{\text{éq}}}{C} = \frac{100}{1 + 10^{pH - pK_A}}$ .

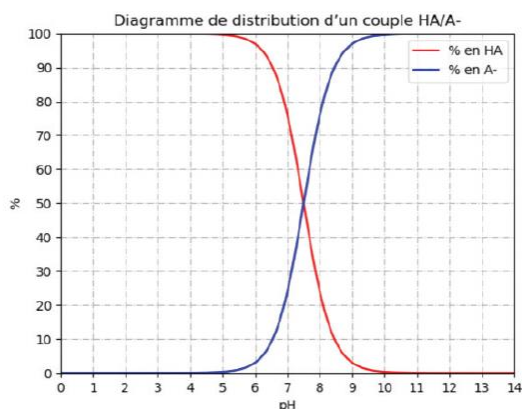
- Pourcentage en base  $A^-$  :

$$\% (A^-) = 100 - \% (AH) = 100 - \frac{100}{1 + 10^{pH - pK_A}}$$

$$\% (A^-) = 100 \left( 1 - \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_A}} \right) = 100 \left( \frac{10^{pH - pK_A}}{1 + 10^{pH - pK_A}} \right)$$

$$\% (A^-) = 100 \left( \frac{1}{1 + 10^{pK_A - pH}} \right)$$

- Les lignes 4 et 5 du programme permettent de calculer respectivement les pourcentages en acide et en base.
- Diagramme de distribution du couple  $HClO / ClO^-$  de  $pK_A$  égal à 7,5 :



5. À partir du graphe, déterminer les valeurs du pH telles que :

a.  $\frac{[\text{HClO}]_{\text{éq}}}{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}} = 10$ , soit  $\frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HClO}]_{\text{éq}}} = 0,10$

et  $\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HClO}]_{\text{éq}}}\right) = 7,5 + \log(0,10) = 6,5$ .

b.  $\frac{[\text{HClO}]_{\text{éq}}}{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}} = 0,1$ , soit  $\frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HClO}]_{\text{éq}}} = 10$

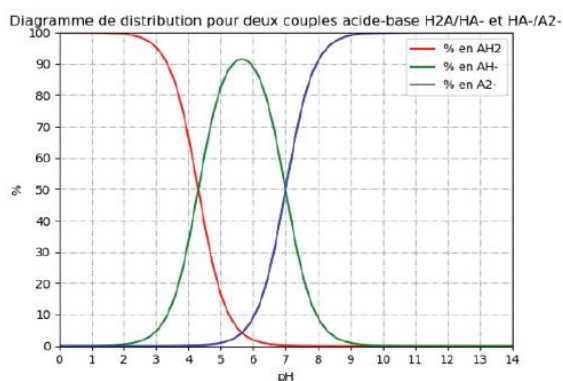
et  $\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{ClO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HClO}]_{\text{éq}}}\right) = 7,5 + \log(10) = 8,5$ .

6. Programme modifié qui permet de tracer le diagramme de prédominance pour deux couples acide-base appliqué à l'exercice 20 :

```

1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3 pKA1=4.3
4 pKA2=7.0
5 pH = np.linspace(0,14,1000) # Tableau de 1 000
valeurs de pH entre 0 et 14
6 pH2A = [100/(1+10**(i-pKA1)) for i in pH] # Calculs
des pourcentages en H2A
7 pA = [100/(1+10**(pKA2-i)) for i in pH] # Calculs
des pourcentages en A2-
8 pH_A = [100-100/(1+10**(i-pKA1))-100/
(1+10**(i-pKA2-i)) for i in pH] # Calculs des
pourcentages en HA-
9 plt.title('Diagramme de distribution pour deux
couples H2A/HA- et HA-/A2-')
10 plt.xlabel('pH')
11 plt.ylabel('%')
12 plt.axis(xmin=3, xmax=13, ymin=0, ymax=100)
13 plt.xticks(range(15)) # Graduations axe pH de 0 à
14 par pas de 1
14 plt.yticks(range(0,110,10)) # Graduations axe %H de
0 à 100 % par pas de 10 %
15 plt.grid(linestyle='--')
16 plt.plot(pH, pH2A, color='r', label='% en AH2')
17 plt.plot(pH, pH_A, color='g', label='% en AH-')
18 plt.plot(pH, pA, color='b', label='% en A2-')
19 plt.legend()
20 plt.show()
    
```

Diagramme de prédominance correspondant :



## 26 Connaître les critères de réussite

### pH d'une solution d'acide sulfurique

| Établir et exploiter une relation.

L'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4(\ell)$  peut être considéré comme un diacide fort dans l'eau. La réaction entre l'acide sulfurique et l'eau libère deux ions  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ . On considère une solution de concentration  $C = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en acide sulfurique apporté.

1. Écrire l'équation de la réaction entre l'acide sulfurique et l'eau.
2. Établir une relation entre  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  et  $C$ .
3. Calculer le pH de la solution d'acide sulfurique.

## 26 Connaître les critères de réussite

### pH d'une solution d'acide sulfurique

1.  $\text{H}_2\text{SO}_4(\ell) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
2. La stœchiométrie de l'équation de la réaction montre que :

$$\frac{n(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1} = \frac{n(\text{H}_3\text{O}^+)}{2}$$

Or  $n(\text{H}_2\text{SO}_4) = C \times V$  et  $n(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+] \times V$

donc  $\frac{C \times V}{1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times V}{2}$  donc  $C = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{2}$ .

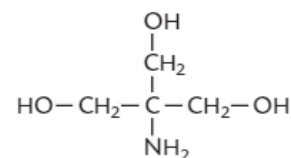
3. Par définition :

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log(2 \times C) = -\log(2 \times 5,0 \times 10^{-3}) = 2,0.$$

## 29 Le tampon TRIS

| Rédiger une explication ; effectuer des calculs.

Le tampon TRIS est utilisé en biochimie pour travailler dans un intervalle de pH compris entre 6,5 et 9,7. Il contient les espèces du couple acide-base  $\text{RNH}_3^+(\text{aq}) / \text{RNH}_2(\text{aq})$  de  $\text{p}K_A$  égal à 8,1.



Une solution S de tampon TRIS, de volume  $V_S = 1,00 \text{ L}$  telle que  $[\text{RNH}_2] + [\text{RNH}_3^+] = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  a un pH égal à 7,4.

1. Écrire la relation entre le pH, le  $\text{p}K_A$ ,  $[\text{RNH}_3^+]_{\text{éq}}$  et  $[\text{RNH}_2]_{\text{éq}}$ .
2. Déterminer  $[\text{RNH}_3^+]_{\text{éq}}$  et  $[\text{RNH}_2]_{\text{éq}}$  dans la solution S.
3. Une réaction enzymatique a lieu dans la solution S et libère  $10 \text{ mmol}$  d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  sans variation de volume.

a. Écrire l'équation de la réaction entre  $\text{RNH}_2(\text{aq})$  et les ions  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ , la transformation étant totale.

b. Calculer le pH de la solution S à la fin de la réaction.

c. Quel serait le pH d'une solution obtenue par dissolution de  $10 \text{ mmol}$  d'ions oxonium  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  dans  $1,0 \text{ L}$  d'eau pure ?

Coup de pouce QR Code p. 160

4. Justifier l'intérêt du tampon TRIS pour cette réaction enzymatique.

5. On considère une solution tampon TRIS de volume  $V = 1,00 \text{ L}$  telle que  $[\text{RNH}_2] = [\text{RNH}_3^+] = c$ .

a. Quel est le pH de cette solution tampon ?

b. On ajoute une quantité  $n = 10 \text{ mmol}$  d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  à la solution tampon TRIS précédente, sans variation de volume. Les ions  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  sont limitants.

Montrer que la variation de pH est :  $\Delta pH = \log \left( \frac{c - \frac{n}{V}}{c + \frac{n}{V}} \right)$ .

c. Déterminer la meilleure des solutions tampons TRIS, parmi les deux solutions ci-dessous.

Tampon TRIS 1	Tampon TRIS 2
$c_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

**29 Le tampon TRIS**

1.  $pH = pK_A + \log \left( \frac{[RNH_2]_{\text{éq}}}{[RNH_3^+]_{\text{éq}}} \right)$ .

2. La relation précédente donne :

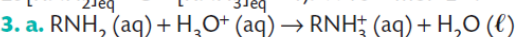
$\log \left( \frac{[RNH_2]_{\text{éq}}}{[RNH_3^+]_{\text{éq}}} \right) = pH - pK_A$  soit  $\frac{[RNH_2]_{\text{éq}}}{[RNH_3^+]_{\text{éq}}} = 10^{pH - pK_A}$ .

On a aussi :  $C = [RNH_2]_{\text{éq}} + [RNH_3^+]_{\text{éq}}$

Soit  $C = 10^{pH - pK_A} \times [RNH_3^+]_{\text{éq}} + [RNH_3^+]_{\text{éq}}$   
 $= (1 + 10^{pH - pK_A}) \times [RNH_3^+]_{\text{éq}}$

Finalement :  $[RNH_3^+]_{\text{éq}} = \frac{C}{(1 + 10^{pH - pK_A})} = \frac{0,10}{(1 + 10^{7,4 - 8,1})} = 8,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Et  $[RNH_2]_{\text{éq}} = C - [RNH_3^+]_{\text{éq}} = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .



b. Tableau d'avancement :

Équation	$RNH_2(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow RNH_3^+(aq) + H_2O(l)$
État initial ( $x = 0 \text{ mol}$ )	$n_1 = [RNH_2]_{\text{éq}} \times V_S$ $n_2$ $n_3 = [RNH_3^+]_{\text{éq}} \times V_S$ Solvant
État en cours ( $x$ )	$n_1 - x$ $n_2 - x$ $n_3 + x$ Solvant
État final ( $x_f$ )	$n_1 - x_{\text{max}}$ $n_2 - x_{\text{max}}$ $n_3 + x_{\text{max}}$ Solvant

Avec :

$n_1 = [RNH_2]_{\text{éq}} \times V_S = 1,7 \times 10^{-2} \times 1,00$

$n_1 = 1,7 \times 10^{-2} \text{ mol} = 17 \text{ mmol}$  ;

$n_2 = 10 \text{ mmol}$  ;

$n_3 = [RNH_3^+]_{\text{éq}} \times V_S = 8,3 \times 10^{-2} \times 1,00$

$n_3 = 8,3 \times 10^{-2} \text{ mol} = 83 \text{ mmol}$ .

Comme  $\frac{n_1}{1} > \frac{n_2}{1}$  alors  $H_3O^+(aq)$  est limitant. Par conséquent,

dans l'état final :  $n_2 - x_{\text{max}} = 0$ , donc  $x_{\text{max}} = n_2 = 10 \text{ mmol}$ .

On a donc,  $[RNH_2]_f = \frac{n_1 - x_{\text{max}}}{V_S} = \frac{(17 - 10)}{1,00} = 7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

et  $[RNH_3^+]_f = \frac{n_3 + x_{\text{max}}}{V_S} = \frac{(83 + 10)}{1,00} = 93 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

D'où :  $pH = pK_A + \log \left( \frac{[RNH_2]_f}{[RNH_3^+]_f} \right) = 8,1 + \log \left( \frac{7}{93} \right) = 7,0$ .

Le pH a varié de seulement 0,4 unité pH.

c. Dans l'eau pure :

$[H_3O^+]_f = \frac{n}{V_S} = \frac{10 \times 10^{-3}}{1,00} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (1,0 \times 10^{-2}) = 2,0$ .

Le pH aurait beaucoup diminué passant de 7,0 à 2,0.

4. Le tampon TRIS, pour cette réaction enzymatique, permet de maintenir un pH quasi-constant dans la solution S.

5. a.  $pH = pK_A + \log \left( \frac{[RNH_2]_{\text{éq}}}{[RNH_3^+]_{\text{éq}}} \right) = pK_A = 7,4$ .

b. Le pH initial est :  $pH_i = 7,4$ .

Les ions  $H_3O^+(aq)$  étant limitants, on a :  $n = x_{\text{max}}$ .

Le pH final est :

$pH_f = pK_A + \log \left( \frac{[RNH_2]_f}{[RNH_3^+]_f} \right) = pK_A + \log \left( \frac{\frac{n_1 - n}{V}}{\frac{n_3 + n}{V}} \right)$

$pH_f = pK_A + \log \left( \frac{\frac{c \times V - n}{V}}{\frac{c \times V + n}{V}} \right) = pK_A + \log \left( \frac{c - \frac{n}{V}}{c + \frac{n}{V}} \right)$

La variation de pH est donc :  $\Delta pH = pH_f - pH_i = \log \left( \frac{c - \frac{n}{V}}{c + \frac{n}{V}} \right)$ .

c. Calcul de  $\Delta pH$  pour les deux tampons TRIS :

Tampon TRIS 1	Tampon TRIS 2
$c_1 = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_2 = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$\Delta pH = 0,82$	$\Delta pH = 0,67$

La meilleure solution tampon est celle pour laquelle la variation de pH est la plus petite ; c'est donc le tampon TRIS 2.

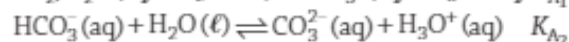
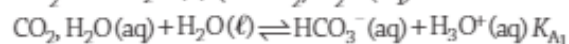
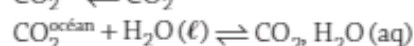
**30 Acidification des océans**

| Exploiter un diagramme ; proposer une explication

D'après Baccalauréat

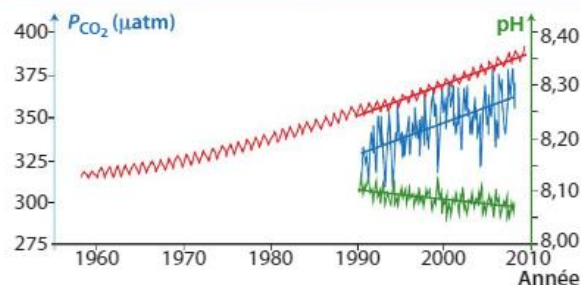
**A Différents équilibres dans l'océan**

Depuis le début de l'ère industrielle, la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère a fortement augmenté. Une partie du  $CO_2$  atmosphérique est piégée dans les océans :



avec  $K_{A1} = 5,01 \times 10^{-7}$  et  $K_{A2} = 5,01 \times 10^{-11}$  à 25 °C.

**B Évolution de différentes concentrations à Hawaï**



- Concentration en  $CO_2$  de l'atmosphère en ppmv (partie par million par volume) sans soucis d'échelle  
 - Pression partielle en  $CO_2$ ,  $P_{CO_2}$ , à la surface de l'océan  
 - pH de l'océan

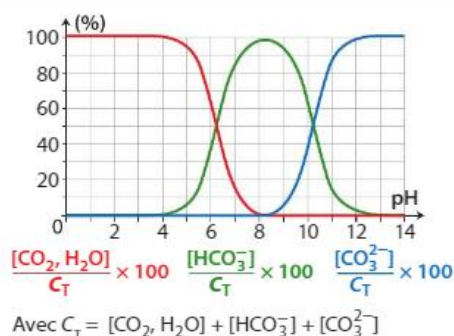
**C** Loi de Henry

La concentration  $[\text{CO}_2^{\text{océan}}]$  est proportionnelle à la pression partielle  $P_{\text{CO}_2}$  en dioxyde de carbone à la surface de l'océan :

$$[\text{CO}_2^{\text{océan}}] = \alpha \times P_{\text{CO}_2}$$

avec :

- $\alpha = 2,803 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{bar}$ , constante de Henry ;
- $P_{\text{CO}_2} = 3,80 \times 10^{-4} \text{ bar}$ .

**D** Diagramme de distribution

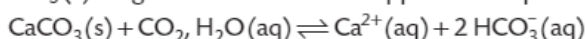
1. En utilisant le graphique **B** et le texte **C**, indiquer comment évoluent, la pression partielle  $P_{\text{CO}_2}$ , la concentration  $[\text{CO}_2^{\text{océan}}]$  et le pH de l'océan à Hawaï ?

2. Déterminer graphiquement les valeurs de  $\text{p}K_{\text{A}1}$  et de  $\text{p}K_{\text{A}2}$ . Comparer ces résultats aux données du doc. **A**.

3. a. Construire le diagramme de prédominance des espèces  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{aq})$ ,  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$  et  $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ .

b. Identifier l'espèce qui prédomine dans l'océan en 2010 à Hawaï.

4. En présence d'un excès de  $\text{CO}_2$ , le carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  réagit selon les réactions opposées d'équation :



Quelle est la conséquence de l'acidification des océans sur les organismes marins qui ont une coquille à base de carbonate de calcium ? Justifier.

**30** Acidification des océans

1. La pression partielle  $P_{\text{CO}_2^{\text{océan}}}$  (courbe bleue) augmente, la concentration  $[\text{CO}_2^{\text{océan}}]$ , proportionnelle à  $P_{\text{CO}_2^{\text{océan}}}$  augmente donc aussi.

En revanche, le pH de l'océan (courbe verte) diminue.

2. Graphiquement,  $\text{p}K_{\text{A}1}$  est l'abscisse du point intersection entre les courbes rouge et verte donc  $\text{p}K_{\text{A}1} = 6,3$ .

Le doc. **A** indique  $K_{\text{A}1} = 5,01 \times 10^{-7}$  ;

soit  $K_{\text{A}1} = -\log(5,01 \times 10^{-7}) = 6,3$ .

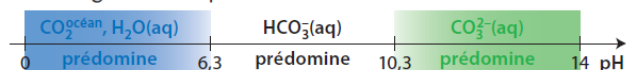
Graphiquement,  $\text{p}K_{\text{A}2}$  est l'abscisse du point intersection entre les courbes verte et bleue donc  $\text{p}K_{\text{A}2} = 10,3$ .

Le doc. **A** indique  $K_{\text{A}2} = 5,01 \times 10^{-11}$  ;

soit  $K_{\text{A}2} = -\log(5,01 \times 10^{-11}) = 10,3$ .

Les valeurs obtenues graphiquement sont en accord avec les valeurs issues du doc. **A**.

3. a. Diagramme de prédominance :



b. Dans l'océan, le pH est compris entre 8,05 et 8,10 : l'espèce qui prédomine dans l'océan est  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ .

4. En présence d'un excès de dioxyde de carbone, le carbonate de calcium se dissout. L'augmentation de la concentration en dioxyde de carbone dissous a pour conséquence la dissolution des coquilles des organismes marins, et donc leur amincissement voire leur disparition.