

On détermine les coordonnées du point équivalent grâce à la méthode de la dérivée (ou des tangentes, si on trace la courbe sur papier millimétré) :

$$V_{E1} = 14,3 \text{ mL} \quad \text{pH}_E = 8,5$$

b. Le pH à la demi-équivalence du titrage et donc le $\text{p}K_A$ du couple de l'acide éthanoïque valent 4,8.

2. a. Un indicateur coloré peut être choisi pour repérer l'équivalence de ce titrage si sa zone de virage inclut le pH à l'équivalence. C'est le cas de la phénolphtaléine (zone de virage : 8,2-10,0). Cette zone de virage correspond à un intervalle de 0,2 mL.

b. $V_{E2} = 14,5 \text{ mL}$. Les résultats sont donc cohérents.

3. a. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

b. La quantité de matière de réactif titrant HO^- apporté à l'équivalence est $c_b V_E$. D'après la stœchiométrie de la réaction de titrage, la quantité de matière de réactif titré initialement présente est identique. La concentration d'acide éthanoïque dans la solution titrée est donc $c' = \frac{c_b V_E}{V_a}$.

On calcule $c' = 1,43 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec le volume équivalent obtenu sur le graphique ou encore $1,45 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec le volume équivalent issu du titrage colorimétrique.

Par conséquent, la concentration c du vinaigre commercial est telle que $c = 10c' = 1,43 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $1,45 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le degré d'acidité d correspond à la masse m d'acide éthanoïque dissoute dans $V = 100,0 \text{ mL}$ de vinaigre donc $m = cVM = 8,58 \text{ g}$ (respectivement $8,70 \text{ g}$) et le vinaigre commercial titre à $d = 8,58^\circ$ (respectivement $8,70^\circ$ selon la méthode).

Bilan

• $d_{\text{réf}} = 8^\circ$

$\frac{|d - d_{\text{réf}}|}{u(d)} = 3$: les résultats expérimentaux ne sont pas cohérents avec l'indication de l'étiquette.

• Le titrage colorimétrique présente l'avantage d'être rapide à réaliser et à exploiter puisque le dispositif de titrage est plus simple mais le repérage de l'équivalence par le virage de l'indicateur peut être un peu délicat.

Le titrage pH-métrique permet un repérage aisé de l'équivalence mais le titrage demande plus de temps et le dispositif de titrage comporte plus de matériel.

Exercices

Exercices 1 à 24 corrigés à la fin du manuel de l'élève.

Exercices 25 à 27 corrigés dans le manuel de l'élève.

28 a. $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$

b. K_e est le produit ionique de l'eau.

$$K_e = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{HO}^-]_{\text{éq}}}{(c^0)^2}$$

c. $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$

$\text{p}K_e = -\log(K_e) = 14,00$

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} > [\text{HO}^-]_{\text{éq}}$ donc la solution est acide.

Exercice 29 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

30 $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-\text{pH}} = 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e (c^0)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-\text{p}K_e} (c^0)^2}{c^0 10^{-\text{pH}}} = c^0 10^{-\text{p}K_e + \text{pH}}$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

31 a. $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-\text{pH}} = 6,3 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e (c^0)^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-\text{p}K_e} (c^0)^2}{c^0 10^{-\text{pH}}} = c^0 10^{-\text{p}K_e + \text{pH}}$$

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = 1,6 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

b. $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} < c$ donc l'acide cinnamique n'est pas un acide fort.

32 a. L'acide butanoïque est un acide faible donc une solution de concentration $c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de cet acide a un pH supérieur à $-\log\left(\frac{c}{c^0}\right) = 1,00$.

b. Une solution d'acide fort de $\text{pH} = 2,50$ contient des ions oxonium à la concentration :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-\text{pH}} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

c. La réaction d'une base faible avec l'eau est une réaction limitée qui forme son acide conjugué et des ions hydroxyde.

d. L'hydroxyde de sodium est une base forte donc la concentration en ions hydroxyde d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration

$c = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ est :

$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = c = 2,5 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Par conséquent :

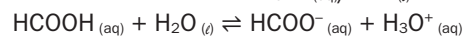
$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e (c^0)^2}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}} \quad \text{et} \quad \text{pH} = \text{p}K_e + \log\left(\frac{c}{c^0}\right) = 8,40$$

33 a.

Couple	K_A	$\text{p}K_A$
$\text{HCOOH}/\text{HCOO}^-$	$1,8 \times 10^{-4}$	3,74
$\text{CH}_3\text{-NH}_3^+/\text{CH}_3\text{-NH}_2$	$2,5 \times 10^{-11}$	10,63
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}/\text{C}_6\text{H}_5\text{-COO}^-$	$6,3 \times 10^{-5}$	4,20
$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$	$4,0 \times 10^{-7}$	6,37
$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	$4,8 \times 10^{-11}$	10,32

b. L'acide le plus fort parmi ceux cités ci-dessus appartient au couple ayant le plus petit $\text{p}K_A$: il s'agit donc de HCOOH . La base la plus forte appartient au couple ayant le plus grand $\text{p}K_A$: il s'agit donc de $\text{CH}_3\text{-NH}_2$.

34 a. L'acide méthanoïque étant un acide, l'eau réagit en tant que base. Le couple de l'eau qui intervient ici est donc $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$.

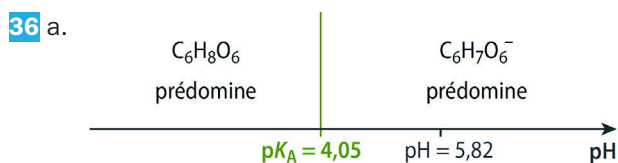


b. Dans l'état final, les réactifs coexistent avec les produits : la réaction est donc limitée et l'acide méthanoïque est un acide faible.

c. K_A correspond à la constante d'équilibre associée à la réaction de l'acide du couple avec l'eau.

$$K_A = \frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}} c^0}$$

Exercice 35 corrigé à la fin du manuel de l'élève.



b. $\text{pH} > \text{p}K_A$ donc la forme prédominante dans la solution considérée est la forme basique $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$.

37 1. a. Faux. La forme acide est prépondérante : sa concentration est égale à 80 % de la concentration apportée.

b. Faux. Il y a quatre fois moins de forme basique (20 %) que de forme acide (80 %).

c. Vrai. La solution est basique.

2. a. Faux. Une solution qui contient 90 % de forme acide a un pH de 8,2.

b. Faux. Une solution de $\text{pH} = 9,3$ contient autant de forme acide que de forme basique donc le $\text{p}K_A$ du couple vaut 9,3.

c. Vrai. Une solution de $\text{pH} = 7,0$ ne contient presque que de la forme acide.

Exercice 38 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

39

	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
pH	1,00	2,30	11,70	7,00
$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$ (en mol·L ⁻¹)	$1,0 \times 10^{-1}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-7}$
$[\text{HO}^-]_{\text{éq}}$ (en mol·L ⁻¹)	$1,0 \times 10^{-13}$	$2,0 \times 10^{-12}$	$5,0 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-7}$
Caractère acide, basique ou neutre	acide	acide	basique	solution neutre

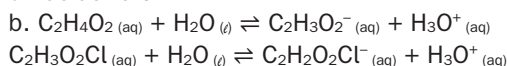
40 a. Une base forte réagit de manière quasi totale avec l'eau, tandis que la réaction d'une base faible avec l'eau est limitée.

b. Par définition, $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = c = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Par conséquent :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e(c^0)^2}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}} \text{ et } \text{pH} = \text{p}K_e + \log\left(\frac{c}{c^0}\right) = 11,70.$$

c. Le pH de la solution de méthylamine est inférieur à celui-ci. En effet, la concentration en ions hydroxyde est plus petite dans la solution de base faible que dans celle de base forte de même concentration apportée, si bien que la concentration en ions oxonium est plus grande dans la solution de base faible que dans celle de base forte et le pH y sera plus petit.

41 a. $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-\text{pH}} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
Pour l'acide chlorhydrique, $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c_1$: c'est donc un acide fort.



C.

		$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
Av.	Quantité de matière...	...de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2(\text{aq})$...de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$...de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-(\text{aq})$...de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
0	...apportée à l'état initial	c_2V	solvant	0	0
$x_{\text{éq}2}$...présente à l'état final	$c_2V - x_{\text{éq}2}$	solvant	$0 + x_{\text{éq}2}$	$0 + x_{\text{éq}2}$
$x_{\text{max}2}$...qui serait présente à l'état d'avancement maximal	$c_2V - x_{\text{max}2} = 0$	solvant	$0 + x_{\text{max}2} = c_2V$	$0 + x_{\text{max}2} = c_2V$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}2}}{V} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]_{\text{éq}} = \frac{c_2V - x_{\text{éq}2}}{V} = c_2 - \frac{x_{\text{éq}2}}{V} = c_2 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]_{\text{éq}} = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

		$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
Av.	Quantité de matière...	...de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}(\text{aq})$...de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$...de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-(\text{aq})$...de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
0	...apportée à l'état initial	c_3V	solvant	0	0
$x_{\text{éq}3}$...présente à l'état final	$c_3V - x_{\text{éq}3}$	solvant	$0 + x_{\text{éq}3}$	$0 + x_{\text{éq}3}$
$x_{\text{max}3}$...qui serait présente à l'état d'avancement maximal	$c_3V - x_{\text{max}3} = 0$	solvant	$0 + x_{\text{max}3} = c_3V$	$0 + x_{\text{max}3} = c_3V$

$$[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}3}}{V} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}} = \frac{c_3V - x_{\text{éq}3}}{V} = c_3 - \frac{x_{\text{éq}3}}{V} = c_3 - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$d. \tau_{f2} = \frac{x_{\text{éq}2}}{x_{\text{max}2}} = \frac{c^0 10^{-\text{pH}}}{c_2} = 0,8 \%$$

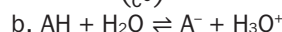
$$\tau_{f3} = \frac{x_{\text{éq}3}}{x_{\text{max}3}} = \frac{c^0 10^{-\text{pH}}}{c_3} = 40 \%$$

Plus le taux d'avancement final est grand, plus la force de l'acide est grande. Par ordre croissant de force d'acide, on a donc l'acide éthanóïque puis l'acide chloroéthanóïque et enfin, l'acide chlorhydrique.

Exercice 42 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

43 a. Si l'acide AH était fort, on aurait :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{c}{c^0}\right) = 1,80.$$



C.

		$\text{AH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{A}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$			
Av.	Quantité de matière...	...de $\text{AH}(\text{aq})$...de $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$...de $\text{A}^-(\text{aq})$...de $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
0	...apportée à l'état initial	cV	solvant	0	0
$x_{\text{éq}}$...présente à l'état final	$cV - x_{\text{éq}}$	solvant	$0 + x_{\text{éq}}$	$0 + x_{\text{éq}}$
x_{max}	...qui serait présente à l'état d'avancement maximal	$cV - x_{\text{max}} = 0$	solvant	$0 + x_{\text{max}} = cV$	$0 + x_{\text{max}} = cV$

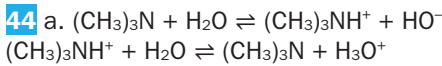
$$d. [\text{A}^-]_{\text{éq}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{x_{\text{éq}}}{V} = c^0 10^{-\text{pH}} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{AH}]_{\text{éq}} = \frac{cV - x_{\text{éq}}}{V} = c - \frac{x_{\text{éq}}}{V} = c - [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

e. $\tau_f = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = 9,9 \%$. Il ne s'agit donc pas d'une réaction totale : l'acide AH est un acide faible.

$$f. K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}} c^0} = 1,8 \times 10^{-4}$$

Cette détermination ne repose que sur une seule mesure de pH, elle n'est donc pas très précise.



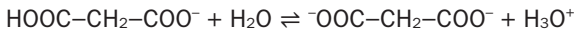
b. $K_A = \frac{[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+]_{\text{éq}} c^0}$

c. Sachant que $K_A = 1,4 \times 10^{-10}$, $\text{p}K_A = -\log(K_A) = 9,85$.
 À $\text{pH} = 12 > \text{p}K_A$, c'est la forme basique, odorante,
 qui prédomine donc la solution est malodorante.

d. Pour rendre la solution inodore, il faudrait que ce
 soit la forme acide qui prédomine : il faut donc faire
 diminuer le pH de la solution en y ajoutant un acide.

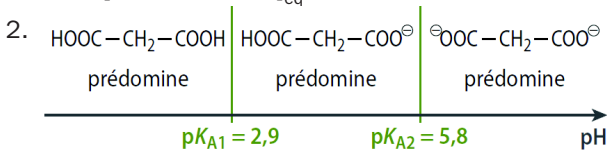
45 1. a. $\text{p}K_{A1}$ correspond au couple
 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}/\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ et $\text{p}K_{A2}$ au
 couple $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-/\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$.
 Une espèce possède un caractère amphotère si elle
 se comporte comme un acide et une base de
 Brønsted. C'est le cas de $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$.

b. K_{A1} est associée à :
 $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 et K_{A2} est associée à :



$K_{A1} = \frac{[\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}]_{\text{éq}} c^0}$

$K_{A2} = \frac{[\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-]_{\text{éq}} c^0}$



3. a. À $\text{pH} = 4,2$, on a $\text{p}K_{A1} < \text{pH} < \text{p}K_{A2}$ donc c'est la
 forme amphotère $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ qui prédomine.

b. Si $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

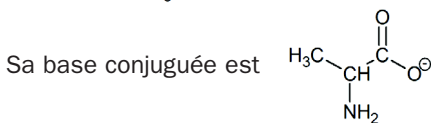
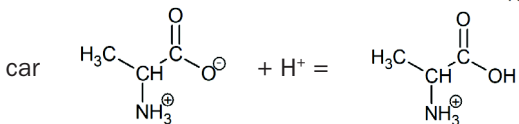
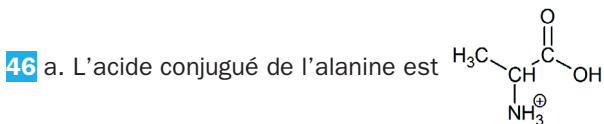
$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0}\right) = 2,0 < \text{p}K_{A1}$

donc c'est $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ qui prédomine.

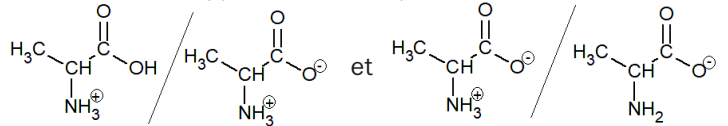
c. Si $[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = c = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e(c^0)^2}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}}$ et $\text{pH} = \text{p}K_e + \log\left(\frac{c}{c^0}\right) = 9,0 > \text{p}K_{A2}$

donc c'est $\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ qui prédomine.

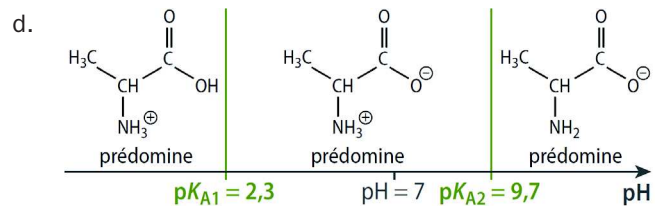
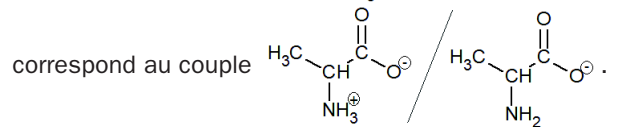
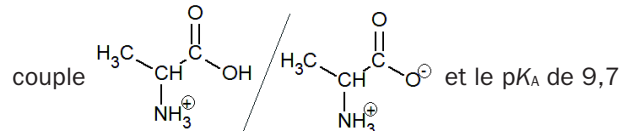


b. Le zwitterion appartient aux couples :



Une telle espèce qui se comporte comme un acide et
 une base de Brønsted est amphotère.

c. Plus le $\text{p}K_A$ est petit, plus la force de l'acide du
 couple est grande donc le $\text{p}K_A$ de 2,3 correspond au



Le zwitterion est donc bien la forme prédominante à
 $\text{pH} = 7$ ($\text{p}K_{A1} = 2,3 < \text{pH} < \text{p}K_{A2} = 9,7$).

Exercice 47 corrigé à la fin du manuel de l'élève.

48 a. On a $[\text{In}^-] + [\text{HIn}] = c$, avec c la concentration
 totale en indicateur.

Si $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1}{10}$, alors $10[\text{In}^-] = [\text{HIn}]$

donc $11[\text{In}^-] = c$ et $[\text{In}^-] = \frac{c}{11} = 0,25 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 et $[\text{HIn}] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui est atteint à
 $\text{pH} = 6,4$.

De même, si $\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 10$, alors $10[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$

donc $11[\text{HIn}] = c$ et $[\text{HIn}] = \frac{c}{11} = 0,25 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 et $[\text{In}^-] = 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, ce qui est atteint à
 $\text{pH} = 7,9$.

La zone de virage de l'indicateur est donc comprise
 entre $\text{pH} = 6,4$ et $\text{pH} = 7,9$.

b. À l'intersection des deux courbes, il y a autant de
 forme acide que de forme basique de l'indicateur :
 $\text{pH} = 7,2$.

Or $\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}\right) = \text{p}K_A + \log(1) = \text{p}K_A$ lorsqu'il
 y a autant de forme acide que de forme basique donc
 $\text{p}K_A = 7,2$.

49 a. $\text{H}_3\text{A}/\text{H}_2\text{A}^-$ $\text{H}_2\text{A}^-/\text{HA}^{2-}$ $\text{HA}^{2-}/\text{A}^{3-}$

Aux pH les plus bas, c'est donc la forme H_3A qui
 prédomine (courbe ①), puis c'est H_2A^- (courbe ②),
 HA^{2-} (courbe ③) et A^{3-} (courbe ④).

b. Une espèce possède un caractère amphotère si
 elle se comporte comme un acide et une base de
 Brønsted. C'est le cas de H_2A^- et HA^{2-} .

c. À l'intersection de deux courbes, il y a autant des
 deux formes.

Or, par exemple :

$$\text{pH} = \text{p}K_{A1} + \log\left(\frac{[\text{H}_2\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right) = \text{p}K_{A1} + \log(1) = \text{p}K_{A1}$$

Pour $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, $\text{p}K_{A1} = 2,1$; pour $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$, $\text{p}K_{A2} = 7,2$ et pour $\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$, $\text{p}K_{A3} = 12,3$.

d. Graphiquement, on détermine qu'une solution contient 90 % de la forme HA^{2-} à $\text{pH} = 8,2$ et $11,4$.

e. Une solution de $\text{pH} = 3,0$ contient 90 % de H_2A^- et 10 % de H_3A , donc $[\text{H}_2\text{A}^-] = 0,90c = 0,090 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{H}_3\text{A}] = 0,10c = 0,010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

f. Dans le sérum de $\text{pH} = 7,4$, HA^{2-} prédomine ; dans l'urine de pH voisin de $6,0$, c'est H_2A^- et dans des boissons au cola de pH proche de $2,5$, c'est H_3A .

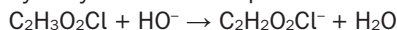
50 Soit n la quantité de matière, m la masse et M la masse molaire de l'acide chloroacétique :

$$n = \frac{m}{M} = 0,10 \text{ mol}$$

Soit n' la quantité de matière, c' la concentration et V' le volume de la solution d'ions hydroxyde :

$$n' = c'V' = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

L'acide monochloroacétique réagit avec les ions hydroxyde suivant l'équation :



Par conséquent, si V est le volume de la solution, la concentration finale de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$ est :

$$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}} = \frac{n - n'}{V} = 0,88 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et la concentration}$$

finale de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-$ est $[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \frac{n'}{V} = 0,12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$\text{Or } \text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}}}\right)$$

$$\text{pH} = -\log(K_A) + \log\left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}^-]_{\text{éq}}}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}]_{\text{éq}}}\right) = 2,0$$

donc le pH de la solution tampon ainsi préparée est bien celui annoncé par l'ANSM.

51 1. a. Pour que le pH de la solution soit égal au $\text{p}K_A$ du couple, les concentrations en forme acide et en forme basique, et donc leurs quantités de matière doivent être égales : $c_1V_1 = c_2V_2$

D'autre part, il faut que $V_1 + V_2 = V$.

On a donc : $c_1V_1 = c_2(V - V_1)$

$$\text{soit } V_1 = \frac{c_2V}{c_1 + c_2} = 120 \text{ mL} \text{ et } V_2 = 80 \text{ mL.}$$

b. Le pH de S doit peu varier par ajout modéré de bases ou d'acides, ou par dilution modérée.

c. Si les concentrations des formes acide et basique sont toutes deux divisées par 10, elles restent égales l'une à l'autre, si bien que le pH de la solution S reste égal au $\text{p}K_A$ du couple.

2. a. $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Les nouvelles concentrations en $\text{NH}_3(\text{aq})$ et $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ sont :

$$[\text{NH}_3] = \frac{c_1V_1 - n}{V} = 6,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{c_2V_2 + n}{V} = 6,1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Or $\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}\right) = 9,22$. Cet ajout n'a pas occasionné de variation notable de pH .

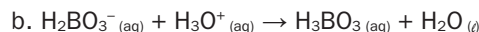
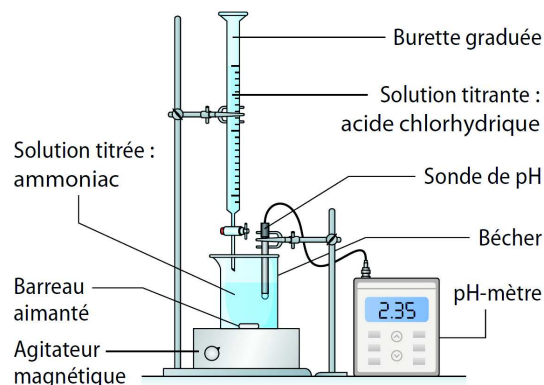
b. La concentration en ions oxonium de la solution qui aurait été obtenue en faisant cet ajout dans de l'eau est $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{n}{V} = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le pH final aurait donc été $\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0}\right) = 3,30$.

Le pH aurait donc varié de $3,30 - 7,00 = -3,70$.

La solution S a donc bien réagi comme une solution tampon contrairement à de l'eau.

52 a.



c. D'après la méthode de la dérivée, le volume V_E de solution d'acide chlorhydrique versée à l'équivalence est $V_E = 20,0 \text{ mL}$.

À l'équivalence, les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, ce qui correspond ici, d'après les nombres stœchiométriques de l'équation à des quantités de matière égales, soit $cV_E = c_1V_1$

$$\text{donc } c_1 = \frac{cV_E}{V_1} = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

d. Pour un titrage colorimétrique, l'indicateur coloré choisi doit avoir sa zone de virage qui inclut le pH à l'équivalence, donc ici, le rouge de méthyle dont la zone de virage est comprise entre $\text{pH} = 4,8$ et $6,0$ peut être utilisé.

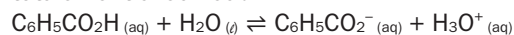
e. Les concentrations des formes acide et basique du couple à la demi-équivalence sont égales : il reste la moitié de la forme basique qui n'a pas encore été consommée et on a formé autant de forme acide que d'ions oxonium consommés, ce qui correspond donc à la moitié de la quantité de base à titrer.

Par conséquent, le pH de la solution à la demi-équivalence est égal au $\text{p}K_A$ du couple de l'ammoniac : pour $V = 10,0 \text{ mL}$, $\text{pH} = 9,2 = \text{p}K_A$.

53 1. Soit $V' = 1,00 \text{ L}$ le volume de solution saturée.

$$c = \frac{m}{MV'} = 2,80 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2. a. Un acide faible est un acide qui ne réagit pas totalement avec l'eau.



b. La constante d'acidité K_A est la constante d'équilibre associée à la réaction précédente.

$$K_A = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}]_{\text{éq}} c^0} \text{ et } K_A = 10^{-\text{p}K_A} = 6,5 \times 10^{-5}$$

3. a.

$C_6H_5CO_2H_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons C_6H_5CO_2^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$					
Av.	Quantité de matière...	...de $C_6H_5CO_2H_{(aq)}$...de $H_2O_{(l)}$...de $C_6H_5CO_2^-_{(aq)}$...de $H_3O^+_{(aq)}$
0	...apportée à l'état initial	cV	solvant	0	0
x_f	...présente à l'état final	$cV - x_f$	solvant	$0 + x_f$	$0 + x_f$
x_{max}	...qui serait présente à l'état d'avancement maximal	$cV - x_{max} = 0$	solvant	$0 + x_{max} = cV$	$0 + x_{max} = cV$

$cV - x_{max} = 0$ donc $x_{max} = cV = 5,6 \times 10^{-4}$ mol

b. $[C_6H_5CO_2^-]_{\text{éq}} = [H_3O^+]_{\text{éq}} = \frac{x_f}{V}$

$[C_6H_5CO_2H]_{\text{éq}} = \frac{cV - x_f}{V} = c - \frac{x_f}{V}$

c. On injecte les relations précédentes dans

l'expression du K_A (cf 2b) : $K_A = \frac{x_f^2}{(cV - x_f)c^0V}$

d. L'équation du second degré vérifiée par x_f est donc : $x_f^2 + K_A c^0 V x_f - K_A c c^0 V^2 = 0$

On ne retient pour x_f que la valeur positive :

$x_f = \frac{-K_A c^0 V + \sqrt{(K_A c^0 V)^2 + 4K_A c c^0 V^2}}{2} = 2,6 \times 10^{-5}$ mol

e. Le système chimique contient donc finalement $x_f = 2,6 \times 10^{-5}$ mol d'ions oxonium et benzoate, ainsi que $cV - x_f = 5,3 \times 10^{-4}$ mol d'acide benzoïque.

Son pH final est tel que $pH = -\log\left(\frac{x_f}{Vc^0}\right) = 2,9$.

f. τ_f est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal : $\tau_f = \frac{x_f}{x_{max}} = 4,6$ %. La réaction de l'acide benzoïque avec l'eau est donc très limitée.

4. a. D'après la loi de Kohlrausch, la solution d'acide benzoïque contenant des ions benzoate et oxonium :

$\sigma = \lambda_{H_3O^+} \times [H_3O^+]_{\text{éq}} + \lambda_{C_6H_5CO_2^-} \times [C_6H_5CO_2^-]_{\text{éq}}$

$\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_6H_5CO_2^-}) \times \frac{x_f}{V}$ d'après 3b. Donc $\sigma = a \frac{x_f}{V}$.

b. D'après 3c, $K_A = \frac{x_f^2}{(cV - x_f)c^0V}$

donc $K_A = \frac{\left(\frac{\sigma V}{a}\right)^2}{\left(cV - \frac{\sigma V}{a}\right)c^0V} = \frac{\left(\frac{\sigma}{a}\right)^2}{\left(c - \frac{\sigma}{a}\right)c^0} = \frac{\sigma^2}{a^2 c c^0 - a \sigma c^0}$

$K_A = \frac{\sigma^2}{a^2 c^0 - a \sigma c^0}$ soit $\frac{\sigma^2}{c} = -K_A a c^0 \frac{\sigma}{c} + K_A a^2 c^0$

Le coefficient directeur de la droite est donc égal à $-K_A a c^0$, tandis que son ordonnée à l'origine est $K_A a^2 c^0$.

On a donc :

$a = -\frac{K_A a^2 c^0}{-K_A a c^0} = \frac{5,81 \times 10^{-8}}{1,52 \times 10^{-6}} = 38,2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

et $K_A = \frac{1,52 \times 10^{-6}}{38,2 \times 10^{-3}} = 3,98 \times 10^{-5}$.

À 25 °C, $K_A = 10^{-pK_A} = 6,46 \times 10^{-5}$ donc la constante d'acidité augmente avec la température.

54 1. a. $[H_3O^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-pH} = 4 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

et $[HO^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e (c^0)^2}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-pK_e} (c^0)^2}{c^0 10^{-pH}} = c^0 10^{-pK_e + pH}$

$[HO^-]_{\text{éq}} = 6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Par conséquent, $[HO^-]_{\text{éq}} > [H_3O^+]_{\text{éq}}$: le sang est basique.

b. $pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}\right)$ donc $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} = 10^{pH - pK_A} = 40$

Soit P_A le pourcentage de la forme acide et P_B celui de la forme basique :

$P_A = \frac{[AH]_{\text{éq}}}{[A^-]_{\text{éq}} + [AH]_{\text{éq}}} = \frac{1}{\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} + 1} = 2$ %

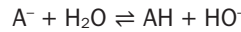
$P_B = \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[A^-]_{\text{éq}} + [AH]_{\text{éq}}} = \frac{\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}}{\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}} + 1} = 98$ %

La forme basique est donc prédominante dans le sang.

c. Si le pH des urines diminue, le rapport $\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}}}$ diminue

également, ce qui veut dire que le pourcentage de forme acide augmente au détriment de celui de la forme basique. Or l'acide urique est beaucoup moins soluble que sa forme basique donc, si sa quantité augmente, des calculs risquent de se former.

2. a. Une base faible donne une réaction limitée avec l'eau.



b. $K = \frac{\left(\frac{[AH]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^1 \times \left(\frac{[HO^-]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^1}{\left(\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^1 \times 1} = \frac{[AH]_{\text{éq}} \times [HO^-]_{\text{éq}}}{[A^-]_{\text{éq}} \times c^0}$

$K = \frac{[AH]_{\text{éq}} \times [HO^-]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}}{[A^-]_{\text{éq}} \times c^0 \times [H_3O^+]_{\text{éq}}} = \frac{K_e}{K_A} = 1,5 \times 10^{-8}$

55 1. a. $[H_3O^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-pH} = 8 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

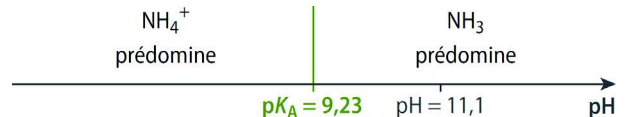
et $[HO^-]_{\text{éq}} = \frac{K_e (c^0)^2}{[H_3O^+]_{\text{éq}}} = \frac{10^{-pK_e} (c^0)^2}{c^0 10^{-pH}} = c^0 10^{-pK_e + pH}$

$[HO^-]_{\text{éq}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Par conséquent, $[HO^-]_{\text{éq}} > [H_3O^+]_{\text{éq}}$ et la solution est basique.

b. $NH_3_{(aq)}$ est la base conjuguée de $NH_4^+_{(aq)}$. En effet, $NH_3_{(aq)} + H^+ = NH_4^+_{(aq)}$ donc le couple est $NH_4^+_{(aq)}/NH_3_{(aq)}$.

c. À $pH = 11,1 > pK_A$, l'espèce prédominante est $NH_3_{(aq)}$.



2. a. $NH_3_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow NH_4^+_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

$K = \frac{\left(\frac{[NH_4^+]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^1 \times 1}{\left(\frac{[NH_3]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^1 \times \left(\frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{c^0}\right)^1} = \frac{[NH_4^+]_{\text{éq}} \times c^0}{[NH_3]_{\text{éq}} \times [H_3O^+]_{\text{éq}}} = \frac{1}{K_A}$

$K = 10^{pK_A} = 1,6 \times 10^9$

Cette constante étant très grande, la réaction peut être considérée comme totale.

b. $V_A = 6,0 \text{ mL} < V_{AE} = 10,4 \text{ mL}$: avant l'équivalence, le réactif limitant est le réactif titrant, $H_3O^+_{(aq)}$.

NH ₃ (aq) + H ₃ O ⁺ (aq) → NH ₄ ⁺ (aq) + H ₂ O(l)					
Av.	Quantité de matière...	...de NH ₃ (aq)	...de H ₃ O ⁺ (aq)	...de NH ₄ ⁺ (aq)	...de H ₂ O(l)
0	...apportée à l'état initial	cV _B	c _A V _A	0	solvant
x _f	...présente à l'état final	cV _B - x _f	c _A V _A - x _f	0 + x _f	solvant
x _{max}	...qui serait présente à l'état d'avancement maximal	cV _B - x _{max}	c _A V _A - x _{max} = 0	0 + x _{max} = c _A V _A	solvant

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-\text{pH}} = \frac{c_A V_A - x_f}{V_A + V}$$

$$\text{Donc } x_f = c_A V_A - c^0 10^{-\text{pH}} (V_A + V) = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{et } x_{\text{max}} = c_A V_A = 3,0 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

Par conséquent, $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = 1,0$: la réaction est totale.

3. a. Grâce au simulateur, on retrouve $V_{\text{AE}} = 18,7 \text{ mL}$. Avant l'équivalence, le BBT est bleu, tandis qu'après l'équivalence, il est jaune : l'équivalence est repérée par le virage au vert du BBT.

b. Si on suppose que le choix d'indicateur était justifié, on peut dire que le pH à l'équivalence est compris entre 6,0 et 7,6. En effet, un indicateur est adapté à un titrage acido-basique si le pH à l'équivalence est inclus dans la zone de virage de l'indicateur.

c. À l'équivalence, les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, ce qui correspond ici à des quantités de matière égales puisque leurs nombres stœchiométriques sont égaux :

$$cV_B = c_A V_{\text{AE}} \quad \text{donc } c = \frac{c_A V_{\text{AE}}}{V_B} = 9,4 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c_0 = 100c = 9,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

d. Si V est le volume de la solution commerciale :

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{c_0 V M}{\rho_0 V} = \frac{c_0 M}{\rho_0} = 17,4 \%$$

$$e. \frac{|p_{\text{exp}} - p_{\text{réf}}|}{u(p)} = \frac{0,6}{0,5} = 1,2$$

La valeur p_{exp} est conforme à la valeur de référence.

56 1. a. Le pH d'une solution tampon doit peu varier par ajout modéré de bases ou d'acides, ou par dilution modérée.

b. La variation de pH occasionnée par l'ajout de solutions d'hydroxyde de sodium de volumes V compris entre 3 et 8 mL est de 1 et de 0,8 pour des volumes entre 11 et 15 mL.

c. Les solutions obtenues lors du mélange des solutions d'acide éthanoïque avec des solutions d'hydroxyde de sodium de volumes compris entre 3 et 8 mL constituent des solutions tampons car leur pH ne varie quasiment pas par ajout de base (cf question précédente) et ne varie pas par dilution (les courbes obtenues pour différentes concentrations sont confondues).

Pour des volumes compris entre 11 et 15 mL, on parle de pseudo-tampons car le pH de ces solutions ne varie que très peu par ajout de base mais est sensible à la dilution (les courbes obtenues pour différentes concentrations ne sont pas confondues).

2. a. Pour $V = 6,0 \text{ mL}$ d'une solution d'hydroxyde de sodium à $0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on lit (courbe rouge) que $\text{pH} = 5,0$.

$$b. \text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right) \quad \text{donc } \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}$$

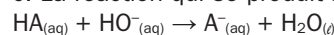
$$\text{Or } c = [\text{HA}]_{\text{éq}} + [\text{A}^-]_{\text{éq}}$$

$$\text{donc } c = [\text{HA}]_{\text{éq}} \left(1 + \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}\right) = [\text{HA}]_{\text{éq}} (1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A})$$

$$\text{donc } [\text{HA}]_{\text{éq}} = \frac{c}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}} = 3,9 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et}$$

$$[\text{A}^-]_{\text{éq}} = [\text{AH}]_{\text{éq}} 10^{\text{pH} - \text{p}K_A} = \frac{c 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_A}} = 6,1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

c. La réaction qui se produit a pour équation :



Soit $[\text{HA}]'_{\text{éq}}$ et $[\text{A}^-]'_{\text{éq}}$ les nouvelles concentrations des espèces :

$$[\text{HA}]'_{\text{éq}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{éq}} V - n}{V} = [\text{HA}]_{\text{éq}} - \frac{n}{V} = 2,9 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{A}^-]'_{\text{éq}} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} V + n}{V} = [\text{A}^-]_{\text{éq}} + \frac{n}{V} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Le nouveau pH est donc :

$$\text{pH}' = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]'_{\text{éq}}}{[\text{HA}]'_{\text{éq}}}\right) = 5,15$$

Le pH a donc varié de 0,15.

d. Si on avait ajouté cette quantité d'hydroxyde de sodium au même volume d'eau pure, la concentration des ions hydroxyde en solution aurait été :

$$[\text{HO}^-]_{\text{éq}} = \frac{n}{V} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Donc celle des ions oxonium aurait été égale à :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e (c^0)^2}{[\text{HO}^-]_{\text{éq}}} = 1,0 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Et le pH de la solution aurait été égal à :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0}\right) = 12,00$$

La variation de pH aurait donc été égale à :

$12,00 - 7,00 = 5,00$ ce qui est largement supérieur à la variation de 0,15 obtenue avec la solution tampon.

e. Soit $[\text{HA}]''_{\text{éq}}$ et $[\text{A}^-]''_{\text{éq}}$ les nouvelles concentrations des espèces :

$$[\text{HA}]''_{\text{éq}} = \frac{[\text{HA}]_{\text{éq}} V + n'}{V} = [\text{HA}]_{\text{éq}} + \frac{n'}{V} = 4,9 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{A}^-]''_{\text{éq}} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{éq}} V - n'}{V} = [\text{A}^-]_{\text{éq}} - \frac{n'}{V} = 6,1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Le nouveau pH est donc :

$$\text{pH}'' = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{A}^-]''_{\text{éq}}}{[\text{HA}]''_{\text{éq}}}\right) = 4,86$$

Le pH a donc varié en valeur absolue de 0,10.

Si on avait ajouté cette quantité d'acide chlorhydrique au même volume d'eau pure, la concentration des ions oxonium en solution aurait été :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{n'}{V} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

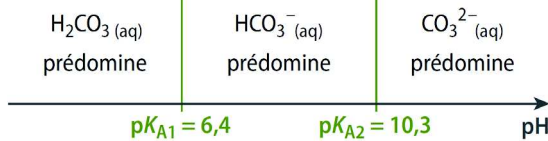
Et le pH de la solution aurait été égal à :

$$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0}\right) = 2,00$$

La variation de pH aurait donc été égale en valeur absolue à $7,00 - 2,00 = 5,00$, ce qui est largement supérieur à la variation de $0,10$ obtenue avec la solution tampon.

Exercice 57 corrigé à l'adresse hatier-clic.fr/pct230b

58 1.1. À l'intersection de deux courbes du diagramme de distribution, les concentrations des espèces conjuguées représentées sont égales, si bien que le pH est alors égal au pK_A du couple. Par conséquent, à l'intersection des courbes représentant les pourcentages de H_2CO_3 et HCO_3^- , la valeur du pH est égale à pK_{A1} : $pK_{A1} = 6,4$. De même, à l'intersection des courbes représentant les pourcentages de HCO_3^- et CO_3^{2-} , on lit $pK_{A2} = 10,3$.

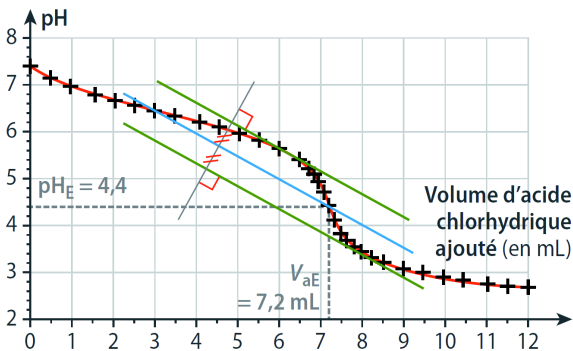


1.3. Le pH d'une eau vaut $7,4$. Lorsqu'on y introduit du dioxyde de carbone, celui-ci forme, en se dissolvant, H_2CO_3 . Cet acide réagit avec l'eau suivant l'équation : $H_2CO_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$. Il y a donc formation d'ions oxonium : le pH diminue. À $pH = 7,4$ ($pK_{A1} = 6,4 < pH < pK_{A2} = 10,3$), sa forme prédominante est donc HCO_3^- .

2.1. $HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq) \rightarrow H_2CO_3(aq) + H_2O$

2.2. À l'équivalence, les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques, ce qui correspond ici à des quantités de matière égales puisque leurs nombres stœchiométriques sont égaux : $[HCO_3^-]V = c_a V_{aE}$ si V_{aE} est le volume d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence.

Ce volume est déterminé graphiquement par la méthode des tangentes :



$$\text{donc } [HCO_3^-] = \frac{c_a V_{aE}}{V} = 3,6 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

2.3. $pH = pK_{A1} + \log\left(\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}\right)$ donc :

$$[H_2CO_3] = [HCO_3^-] \times 10^{(pK_{A1} - pH)} = 3,6 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

2.4. $C_m = [H_2CO_3]M = 22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

2.5. À $pH = 7,4$ et $C_m = 22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, les conditions pour les plantes et les poissons sont optimales d'après le tableau fourni. En effet, à ce pH, les concentrations en masse optimales sont comprises entre 11 et $23 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

59 1.1. Un acide de Brønsted est une espèce susceptible de céder un ion hydrogène H^+ . L'acide citrique est qualifié de « triacide » car il est susceptible de libérer successivement trois ions hydrogène.

1.2. Si l'acide citrique est noté H_3A , les couples de l'acide citrique peuvent être notés H_3A/H_2A^- (d/a) ; H_2A^-/HA^{2-} (a/c) ; HA^{2-}/A^{3-} (c/b). Aux pH les plus acides, c'est l'acide citrique **d** qui prédomine, puis sa base conjuguée **a**, etc.

La courbe ① correspond donc à la forme **d**, la courbe ② à la forme **a**, la courbe ③ à la forme **c** et la courbe ④ à la forme **b**.

1.3. À $pH = 3,2$, les courbes ① et ② se coupent, ce qui signifie que les concentrations des formes représentées, **d** et **a**, sont identiques. Par conséquent, le pH est alors égal au pK_A de ce couple : $pK_{A1} = 3,2$.

1.4. À $pH = 2,5$, le diagramme de distribution montre que seules les formes **d** et **a** sont présentes en quantité non négligeable. Il y a alors 80% de la forme **d** et 20% de la forme **a**.

Soit c la concentration en acide citrique apporté :

$$c = [H_3A]_{\text{éq}} + [H_2A^-]_{\text{éq}}$$

$$pH = pK_{A1} + \log\left(\frac{[H_2A^-]_{\text{éq}}}{[H_3A]_{\text{éq}}}\right) \text{ donc } \frac{[H_2A^-]_{\text{éq}}}{[H_3A]_{\text{éq}}} = 10^{pH - pK_{A1}}$$

$$\text{donc } c = [H_3A]_{\text{éq}} \left(1 + \frac{[H_2A^-]_{\text{éq}}}{[H_3A]_{\text{éq}}}\right) = [H_3A]_{\text{éq}} (1 + 10^{pH - pK_{A1}})$$

$$\text{donc } [H_3A]_{\text{éq}} = \frac{c}{1 + 10^{pH - pK_{A1}}} = 13 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ et}$$

$$[H_2A^-]_{\text{éq}} = [H_3A]_{\text{éq}} 10^{pH - pK_{A1}} = \frac{c 10^{pH - pK_{A1}}}{1 + 10^{pH - pK_{A1}}} = 2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

2.1. D'après la méthode de la dérivée, $V_E = 16,4 \text{ mL}$ pour un pH de $8,4$.

2.2. L'indicateur coloré que l'on pourrait utiliser pour réaliser ce titrage doit avoir sa zone de virage qui inclut le pH à l'équivalence. Il pourrait donc s'agir de la phénolphaléine. L'équivalence serait donc détectée par le virage au rose pâle de la solution, initialement incolore.

2.3. Calculons la quantité de matière n_a d'acide citrique de la solution titrée. À l'équivalence, les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions

$$\text{stœchiométriques, ce qui correspond ici à } \frac{n_a}{1} = \frac{cV_E}{3}$$

si n_a est la quantité de matière d'acide citrique titré.

$$\text{Cela correspond à une masse } m_1 = n_a M_1 = \frac{cV_E M_1}{3}$$

$$\text{si l'acide citrique est anhydre et } m_2 = n_a M_2 = \frac{cV_E M_2}{3}$$

s'il est hydraté.

$m_1 = 0,051 \text{ g}$ et $m_2 = 0,056 \text{ g}$. Comme $m_2 > m_1$, ce n'est pas possible que l'acide citrique soit hydraté.

Pour estimer la pureté de l'acide citrique, on calcule le pourcentage massique de l'acide citrique dans le détartrant, soit le quotient de la masse d'acide citrique anhydre m_1 sur la masse de détartrant m : $\frac{m_1}{m} = 96\%$.

Le détartrant est de l'acide tartrique quasiment pur.