Exercices du chapitre 13 - correction

28 a. 2 $H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$

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

$$\label{eq:Ke} \mathcal{K}_{\mathrm{e}} = \frac{\left[H_{3}O^{+}\right]_{\mathrm{\acute{e}q}}\left[HO^{-}\right]_{\mathrm{\acute{e}q}}}{\left(c^{0}\right)^{2}}$$

c. $K_e = 1.0 \times 10^{-14}$

 $pK_e = -log(K_e) = 14,00$

 $[H_3O^+]_{\acute{e}q} > [HO^-]_{\acute{e}q}$ donc la solution est acide.

$$\begin{array}{l} {\color{red}\textbf{30}} \; [H_3O^+]_{\acute{e}q} = c^0 10^{-pH} = 1,0 \times 10^{-12} \; \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ [HO^-]_{\acute{e}q} = \frac{{\color{red}\kappa_e(c^0)}^2}{[H_3O^+]_{\acute{e}q}} = \frac{10^{-p{\color{red}\kappa_e(c^0)}^2}}{c^0 10^{-pH}} = c^0 10^{-p{\color{red}\kappa_e+pH}} \\ [HO^-]_{\acute{e}q} = 1.0 \times 10^{-2} \; \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \end{array}$$

b. $[H_3O^+]_{\text{eq}} < c$ 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 mol·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 pH = 2,50 contient des ions oxonium à la concentration : $[H_3O^+]_{\text{\'eq}} = c^0 10^{-pH} = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol·L}^{-1}.$
- 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 $c=2.5\times 10^{-6}$ mol·L⁻¹ est :

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

$$[H_3O^+]_{\acute{e}q} = \frac{{\kappa_e(c^0)}^2}{[HO^-]_{\acute{e}q}} \quad et \quad pH = p{\kappa_e} + log\Big(\frac{c}{c^0}\Big) = 8{,}40. \label{eq:equation:equation}$$

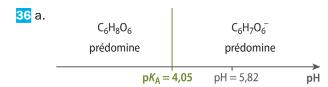
<mark>33</mark> a.	Couple		K _A		pK _A
	HCOOH/HC	00-	1,8	$\times 10^{-4}$	3,74
СН₃	-NH ₃ +/CH ₃ -NH ₂	2,5	× 10 ⁻¹	¹ 10,0	63
C ₆ H		00- 6,	3×10) ⁻⁵ 4	,20
H ₂ C	O₃/HCO₃ ⁻	4.0×1	-0^{-7}	6.37	
) ₃ -/CO ₃ ²⁻	4.8×10^{-1}	0-11	10.32	

- b. L'acide le plus fort cités ci-dessus appartient au couple ayant le plus petit p K_A : il s'agit donc de HCOOH. La base la plus forte appartient au couple ayant le plus grand p K_A : il s'agit donc de CH_3 – 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 $H_3O^+_{(aq)}/H_2O_{(e)}$.

 $HCOOH_{(aq)} + H_2O_{(a)} \rightleftharpoons HCOO^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$

- 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.

$$\mathcal{K}_{\text{A}} = \frac{\left[\text{HCOO}^{-}\right]_{\text{\'eq}} \! \left[\text{H}_{\text{3}} \text{O}^{+}\right]_{\text{\'eq}}}{\left[\text{HCOOH}\right]_{\text{\'eq}} \text{c}^{0}}$$



b. pH > p K_A donc la forme prédominante dans la solution considérée est la forme basique $C_6H_7O_6^-$.

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

b. Faux. II 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 pH = 9,3 contient autant de forme acide que de forme basique donc le p K_A du couple vaut 9,3.

c. Vrai. Une solution de pH = 7,0 ne contient presque que de la forme acide.

39

1

	S ₁	S ₂	S₃	S ₄
рН	1,00	2,30 11,70		7,00
[H ₃ O ⁺] _{éq} (en mol·L ⁻¹)	1,0 × 10 ⁻¹	5,0 × 10 ⁻³	2,0 × 10 ⁻¹²	1,0 × 10 ⁻⁷
[HO ⁻] _{éq} (en mol·L ⁻¹)	1,0 × 10 ⁻¹³	2,0 × 10 ⁻¹²	5,0 × 10 ⁻³	1,0 × 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, [HO $^{-}$]_{éq} = c = 4,5 × 10 $^{-3}$ mol·L $^{-1}$. Par conséquent :

$$[H_3O^+]_{\acute{e}q} = \frac{\kappa_e(c^0)^2}{[HO^-]_{\acute{e}q}} \quad \text{et} \quad pH = pK_e + log \bigg(\frac{c}{c^0}\bigg) = 11,70.$$

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. $[H_3O^+]_{\text{\'eq}} = c^010^{-\text{pH}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ Pour l'acide chlorhydrique, $[H_3O^+]_{\text{\'eq}} = c_1$: c'est donc un acide fort.

b.
$$C_2H_4O_{2 (aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons C_2H_3O_{2 (aq)} + H_3O^+_{(aq)}$$

 $C_2H_3O_2Cl_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons C_2H_2O_2Cl^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$

c.		C ₂ H ₄ O _{2(aq)}	+ H ₂ O _(ℓ) ≓	C ₂ H ₃ O ₂ -(aq)	+ H ₃ O ⁺ _(aq)
Av.	Quantité de matière	de C ₂ H ₄ O _{2(aq)}	de H₂O(¢)	de C ₂ H ₃ O ₂ -(aq)	…de H₃O⁺ _(aq)
0	apportée à l'état initial	c ₂ V	solvant	0	0
Xéq2	présente à l'état final	$c_2V - x_{\text{\'eq}2}$	solvant	$0 + x_{\text{éq}2}$	$0 + x_{\text{éq}2}$
x_{max2}	qui serait présente à l'état d'avancement maximal	$c_2V - x_{\text{max}2}$ $= 0$	solvant	$0 + x_{\text{max2}} = c_2 V$	$0 + x_{\text{max}2}$ $= c_2 V$

$$\begin{split} & [C_2H_3O_2^-]_{\text{\'eq}} = [H_3O^+]_{\text{\'eq}} = \frac{x_{\text{\'eq}2}}{V} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ & [C_2H_4O_2]_{\text{\'eq}} = \frac{c_2V - x_{\text{\'eq}2}}{V} = c_2 - \frac{x_{\text{\'eq}2}}{V} = c_2 - [H_3O^+]_{\text{\'eq}} \\ & [C_2H_4O_2]_{\text{\'eq}} = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{split}$$

		$C_2H_3O_2Cl_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons C_2H_2O_2Cl_{(aq)}^- + H_3O_{(aq)}^+$			
Av.	Quantité de matière	de C ₂ H ₃ O ₂ Cl _(aq)	de H₂O(€)	de C ₂ H ₂ O ₂ Cl ⁻ _(aq)	de H₃O⁺ _(aq)
0	apportée à l'état initial	c₃V	solvant	0	0
Xéq3	présente à l'état final	$c_3V - x_{\text{éq3}}$	solvant	$0 + x_{\text{\'eq}3}$	0 + x _{éq3}
X _{max3}	qui serait présente à l'état d'avancement maximal	$c_3V - x_{\text{max3}} = 0$	solvant	$0 + x_{\text{max3}} = c_3 V$	$0 + x_{\text{max3}} = c_3 V$

$$\begin{split} &[C_2H_2O_2Cl^-]_{\acute{e}q} = [H_3O^+]_{\acute{e}q} = \frac{x_{\acute{e}q3}}{V} = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol·L}^{-1} \\ &[C_2H_3O_2Cl]_{\acute{e}q} = \frac{c_3V - x_{\acute{e}q3}}{V} = c_3 - \frac{x_{\acute{e}q3}}{V} = c_3 - [H_3O^+]_{\acute{e}q} \\ &[C_2H_3O_2Cl]_{\acute{e}q} = 3,0 \times 10^{-3} \text{ mol·L}^{-1} \\ &d. \ \tau_{f2} = \frac{x_{\acute{e}q2}}{x_{\text{max}2}} = \frac{c^010^{-\text{pH}}}{c_2} = 0,8 \ \% \\ &\tau_{f3} = \frac{x_{\acute{e}q3}}{x_{\text{max}3}} = \frac{c^010^{-\text{pH}}}{c_3} = 40 \ \% \end{split}$$

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 éthanoïque puis l'acide chloroéthanoïque et enfin, l'acide chlorhydrique.

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

pH =
$$-\log(\frac{c}{c^0})$$
 = 1,80.
b. AH + H₂O \rightleftharpoons A⁻ + H₃O⁺

517411 1125 C 74 1 1136						
C.		AH _(aq)	+ H ₂ O _(ℓ) =	⇒ A ⁻ (aq) ·	+ H ₃ O ⁺ _(aq)	
Av.	Quantité de matière	…de AH _(aq)	de H₂O(ℓ)	…de A- _(aq)	de H ₃ O ⁺ (aq)	
0	apportée à l'état initial	cV	solvant	0	0	
Xéq	présente à l'état final	cV – $x_{\text{\'eq}}$	solvant	0 + x _{éq}	$0 + x_{\text{\'eq}}$	
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.
$$[A^{-}]_{\text{eq}} = [H_3O^{+}]_{\text{eq}} = \frac{x_{\text{eq}}}{V} = c^{0}10^{-\text{pH}} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol·L}^{-1}$$

$$[AH]_{\text{eq}} = \frac{cV - x_{\text{eq}}}{V} = c - \frac{x_{\text{eq}}}{V} = c - [H_3O^{+}]_{\text{eq}} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol·L}^{-1}$$

e. $\tau_f = \frac{x_{\text{eq}}}{x_{\text{max}}} = 9.9$ %. II ne s'agit donc pas d'une réaction totale : l'acide AH est un acide faible.

$$f. \ K_A = \frac{\left[A^{-}\right]_{\acute{e}q} \left[H_3 O^{+}\right]_{\acute{e}q}}{\left[AH\right]_{\acute{e}q} c^{0}} = 1.8 \times 10^{-4}$$

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

44 a. (CH₃)₃N + H₂O \rightleftharpoons (CH₃)₃NH⁺ + HO⁻ $(CH_3)_3NH^+ + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3N + H_3O^+$

b.
$$K_A = \frac{\left[(CH_3)_3 N \right]_{\acute{e}q} \left[H_3 O^+ \right]_{\acute{e}q}}{\left[(CH_3)_3 N H^+ \right]_{\acute{e}q} c^0}$$

c. Sachant que $K_A = 1.4 \times 10^{-10}$, p $K_A = -\log(K_A) = 9.85$. À pH = $12 > pK_A$, 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. p K_{A1} correspond au couple $HOOC-CH_2-COOH/HOOC-CH_2-COO^-$ et p K_{A2} au couple HOOC-CH₂-COO-/-OOC-CH₂-COO-. Une espèce possède un caractère amphotère si elle se comporte comme un acide et une base de Brönsted. C'est le cas de HOOC-CH₂-COO-.

b. K_{A1} est associée à :

 $HOOC-CH_2-COOH + H_2O \Rightarrow HOOC-CH_2-COO^- + H_3O^+$ et K_{A2} est associée à :

 $HOOC-CH_2-COO^- + H_2O \rightleftharpoons -OOC-CH_2-COO^- + H_3O^+$

2.
$$\frac{1}{1000}$$
 HOOC $\frac{1}{1000}$ HOOC $\frac{1}{1000}$ HOOC $\frac{1}{1000}$ Prédomine prédomine prédomine

3. a. À pH = 4,2, on a p K_{A1} < pH < p K_{A2} donc c'est la forme amphotère HOOC-CH2-COO- qui prédomine. b. Si $[H_3O^+]_{\acute{e}q} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$pH = -log\left(\frac{\left[H_3O^+\right]_{\acute{e}q}}{c^0}\right) = 2.0 < pK_{A1}$$

donc c'est HOOC-CH2-COOH qui prédomine. c. Si $|H0^-|_{eq} = c = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

$$[H_3O^+]_{\acute{e}q} = \frac{{K_e(c^0)}^2}{{[HO^-]_{\acute{e}q}}} \quad \text{et} \quad pH = pK_e + log\Big(\frac{c}{c^0}\Big) = 9.0 > pK_{A2}$$
 donc c'est -OOC-CH₂-COO- qui prédomine.

46 a. L'acide conjugué de l'alanine est H_3C CH OH H_3C OH H_3C OH H_3C OH

$$\operatorname{car} \quad \overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{\text{NH}_3^{\oplus}}{\overset{\text{C}}{\text{H}^{\oplus}}}} \overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{C}}{\text{H}^{\oplus}}}} = \quad \overset{\text{C}}{\underset{\text{NH}_2^{\oplus}}{\overset{\text{C}}{\text{H}^{\oplus}}}} \overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}_2^{\oplus}}{\overset{\text{C}}{\text{H}^{\oplus}}}} + \quad \overset{\text{C}}{\underset{\text{NH}_2^{\oplus}}{\overset{\text{C}}{\text{H}^{\oplus}}}} \overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}_2^{\oplus}}{\overset{\text{C}}{\text{H}^{\oplus}}}} + \quad \overset{\text{C}}{\underset{\text{NH}_2^{\oplus}}{\overset{\text{C}}{\text{H}^{\oplus}}}} \overset{\text{C}}{\underset{\text{NH}_2^{\oplus}}{\overset{\text{C}}{\text{H}^{\oplus}}}} \overset{\text{C}}{\underset{\text{NH}_2^{\oplus}}{\overset{\text{C}}{\text{H}^{\oplus}}}} + \quad \overset{\text{C}}{\underset{\text{NH}_2^{\oplus}}{\overset{\text{C}}{\text{H}^{\oplus}}}} \overset{\text{C}}{\underset{\text{NH}_2^{\oplus}}} \overset{\text{C}}{\underset{\text{NH}_2^{\oplus}}{\overset{\text{C}}{\text{H}^{\oplus}}}} \overset{\text{C}}{\underset{\text{NH}_2^{\oplus}}{\overset{\text{C}}{\text{H}^{\oplus}}}} \overset{\text{C}}{\underset{\text{NH}_2^{\oplus}}{\overset{\text{C}}{\text{N}^{\oplus}}}} \overset{\text{C}}{\underset{\text{NH}_2^{\oplus}}{\overset{\text{C}}{\text{N}^{\oplus}}}} \overset{\text{C}}{\underset{\text{NH}_2^{\oplus}}{\overset{\text{C}}{\text{N}^{\oplus}}}} \overset{\text{C}}{\underset{\text{NH}_2^{\oplus}}} \overset$$

b. Le zwitterion appartient aux couples

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

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

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

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

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

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

donc 11[In⁻] = c et [In⁻] = $\frac{c}{11}$ = 0,25 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹ et [HIn] = 2,5 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹, ce qui est atteint à pH = 6.4.

De même, si $\frac{[ln^-]}{[Hln]}$ = 10, alors 10[Hln] = $[ln^-]$

donc 11[HIn] = $\frac{c}{c}$ et [HIn] = $\frac{c}{11}$ = 0,25 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹ et [In–] = 2,5 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹, ce qui est atteint à

La zone de virage de l'indicateur est donc comprise entre pH = 6.4 et pH = 7.9.

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

Or pH = p K_A + log $\left(\frac{[\ln^-]}{[H\ln]}\right)$ = p K_A + log(1) = p K_A lorsqu'il y a autant de forme acide que de forme basique donc $pK_A = 7.2.$

49 a. H₃A/H₂A⁻ H_2A^-/HA^{2-} HA^{2-}/A^{3-} Aux pH les plus bas, c'est donc la forme H₃A qui prédomine (courbe (1)), puis c'est H_2A^- (courbe (2)), HA^{2-} (courbe $\stackrel{\frown}{(3)}$) et A^{3-} (courbe $\stackrel{\frown}{(4)}$).

b. Une espèce possède un caractère amphotère si elle se comporte comme un acide et une base de Brönsted. C'est le cas de H₂A⁻ et HA²⁻.

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

Or, par exemple:

$$pH = pK_{A1} + log\left(\frac{[H_2A^-]_{\acute{e}q}}{[AH]_{\acute{e}q}}\right) = pK_{A1} + log(1) = pK_{A1}$$

Pour $H_3PO_4/H_2PO_4^-$, $pK_{A1} = 2,1$; pour $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, $pK_{A2} = 7.2$ et pour HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} , $pK_{A3} = 12.3$.

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

e. Une solution de pH = 3,0 contient 90 % de H_2A^- et 10 % de H_3A , donc $[H_2A^-] = 0.90c = 0.090 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ et $[H_3A] = 0,10c = 0,010 \text{ mol} \cdot L^{-1}.$

f. Dans le sérum de pH = 7,4, HA²⁻ prédomine ; dans l'urine de pH voisin de 6,0, c'est H₂A⁻ et dans des boissons au cola de pH proche de 2,5, c'est H₃A.

<mark>50</mark> Soit *n* la quantité de matière, *m* la masse et *M* la masse molaire de l'acide chloroacétique :

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

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

 $C_2H_3O_2Cl + HO^- \rightarrow C_2H_2O_2Cl^- + H_2O$

Par conséquent, si V est le volume de la solution, la concentration finale de C2H3O2Cl est :

$$[C_2H_3O_2Cl]_{\text{\'eq}} = \frac{n-n'}{V} = 0,88 \text{ mol·L}^{-1} \text{ et la concentration}$$

finale de $C_2H_2O_2Cl^-$ est $[C_2H_2O_2Cl^-]_{\acute{e}q}=\frac{n'}{\nu}=0,12 \text{ mol}\cdot L^{-1}.$

Or pH = pK_A + log
$$\left(\frac{[C_2H_2O_2Cl^-]_{\acute{e}q}}{[C_2H_3O_2Cl]_{\acute{e}q}}\right)$$

pH =
$$-\log(K_A) + \log\left(\frac{\left[C_2H_2O_2Cl^{-1}\right]_{\text{\'eq}}}{\left[C_2H_3O_2Cl\right]_{\text{\'eq}}}\right) = 2,0$$

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 pKA 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 : $c_1V_1 = c_2(V - V_1)$

soit
$$V_1 = \frac{c_2 V}{c_1 + c_2} = 120 \text{ mL}$$
 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 pKA du couple.

2. a. $NH_{3 (aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow NH_4^+_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$

Les nouvelles concentrations en $NH_{3\,(aq)}$ et $NH_{4}{}^{\!+}{}_{(aq)}$ sont :

$$[NH_3] = \frac{c_1V_1 - n}{V} = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

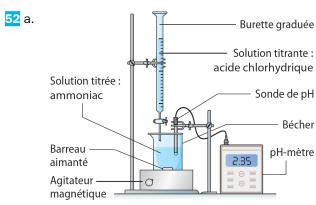
$$[NH_4^+] = \frac{c_2V_2 + n}{V} = 6.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Or pH = p K_A + log $\left(\frac{[NH_3]_{\acute{eq}}}{[NH_4^+]_{\acute{eq}}}\right)$ = 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 $[H_3O^+]_{eq} = \frac{n}{V} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le pH final aurait donc été pH =
$$-log\left(\frac{\left[H_3O^+\right]_{\acute{eq}}}{c^0}\right)$$
 = 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.



b. $H_2BO_3^-{}_{(aq)} + H_3O^+{}_{(aq)} \longrightarrow H_3BO_3{}_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$

c. D'après la méthode de la dérivée, le volume V_E de solution d'acide chlorhydrique versée à l'équivalence est $V_{\rm E} = 20.0 \, {\rm mL}$.

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 $cV_E = c_1V_1$

donc
$$c_1 = \frac{cV_E}{V_1} = 0.10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$
.

- 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 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 demiéquivalence est égal au pKA du couple de

53 1. Soit V'=1,00 L le volume de solution saturée. c = $\frac{m}{MV'}$ = 2,80 × 10⁻² mol·L⁻¹

l'ammoniac : pour V = 10,0 mL, pH = $9,2 = pK_A$.

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

 $C_6H_5CO_2H_{(aq)} + H_2O_{(a)} \rightleftharpoons C_6H_5CO_2^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$

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

$$\mathcal{K}_{A} = \frac{\left[C_{_{6}}H_{_{5}}CO_{_{2}}^{\;\;-}\right]_{\acute{e}q}\left[H_{3}O^{+}\right]_{\acute{e}q}}{\left[C_{_{6}}H_{_{5}}CO_{_{2}}H\right]_{\acute{e}q}C^{0}} \quad et \quad \mathcal{K}_{A} = 10^{-pK_{A}} = 6.5 \times 10^{-5}$$

		$C_6H_5CO_2H_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons C_6H_5CO_2^{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}$			
Av.	Quantité de matière	…de C ₆ H₅CO ₂ H _(aq)	…de H₂O(€)	de C ₆ H ₅ CO ₂ -(aq)	de H ₃ O ⁺ (aq)
0	apportée à l'état initial	cV	solvant	0	0
x_{f}	présente à l'état final	$cV - x_f$	solvant	$0 + x_f$	$0 + x_f$
$x_{\sf max}$	qui serait présente à l'état d'avancement maximal	$cV - x_{\text{max}} = 0$	solvant	$0 + x_{\text{max}} = cV$	$0 + x_{\text{max}} = cV$

 $cV - x_{max} = 0 \text{ donc } x_{max} = cV = 5.6 \times 10^{-4} \text{ mol}$

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

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

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 :

$$x_{\rm f} = \frac{-{\it K}_{\rm A}{\rm c}^{\rm 0}{\it V} + \sqrt{{(\it K}_{\rm A}{\rm c}^{\rm 0}{\it V})^{\rm 2} + 4{\it K}_{\rm A}{\rm cc}^{\rm 0}{\it V}^{\rm 2}}}{2} = 2,6 \times 10^{-5} \; {\rm mol}$$
 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 : $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = 4,6 \, \%$. 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 :

$$\begin{split} &\sigma = \lambda_{H_3O^+} \times [H_3O^+]_{\text{\'eq}} + \lambda_{C_6H_5CO_2^-} \times [C_6H_5CO_2^-]_{\text{\'eq}} \\ &\sigma = (\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{C_6H_5CO_2^-}) \times \frac{x_f}{V} \, \text{d'après 3b. Donc } \sigma = a\frac{x_f}{V}. \end{split}$$

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

$$\text{donc } \mathcal{K}_{\text{A}} = \frac{\left(\frac{\sigma V}{a}\right)^2}{\left(cV - \frac{\sigma V}{a}\right)c^0V} = \frac{\left(\frac{\sigma}{a}\right)^2}{\left(c - \frac{\sigma}{a}\right)c^0} = \frac{\sigma^2}{a^2cc^0 - a\sigma c^0}$$

$$\mathcal{K}_{\text{A}} = \frac{\frac{\sigma^2}{c}}{a^2 c^0 - a_c^{\sigma} c^0} \qquad \text{ soit } \frac{\sigma^2}{c} = -\mathcal{K}_{\text{A}} a c^0 \frac{\sigma}{c} + \mathcal{K}_{\text{A}} a^2 c^0$$

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

$$a = -\frac{K_A a^2 c^0}{-K_A a c^0} = \frac{5.81 \times 10^{-8}}{1.52 \times 10^{-6}} = 38.2 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

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.

$$\begin{split} & \textcolor{red}{\mathbf{54}} \ \textbf{1. a.} \ [H_3O^+]_{\acute{e}q} = c^0 \textcolor{blue}{\mathbf{10^{-pH}}} = 4 \times \textcolor{blue}{\mathbf{10^{-8}}} \ \text{mol} \cdot \textcolor{blue}{L^{-1}} \\ & \text{et} \ [HO^-]_{\acute{e}q} = \frac{\mathcal{K}_e \big(c^0\big)^2}{[H_3O^+]_{\acute{e}q}} = \frac{\textcolor{blue}{\mathbf{10^{-pK}}} e \big(c^0\big)^2}{c^0 \textcolor{blue}{\mathbf{10^{-pH}}}} = c^0 \textcolor{blue}{\mathbf{10^{-pK}}} e^{+pH} \end{split}$$

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

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

$$b. \ pH = p \textit{K}_{A} + log \!\! \left(\frac{\left[A^{-}\right]_{\acute{e}q}}{\left[AH\right]_{\acute{e}q}} \right) donc \, \frac{\left[A^{-}\right]_{\acute{e}q}}{\left[AH\right]_{\acute{e}q}} = 10^{pH-p\textit{K}_{A}} = 40$$

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

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

$$P_{\text{B}} = \frac{\left[\text{A}^{-}\right]_{\text{\'eq}}}{\left[\text{A}^{-}\right]_{\text{\'eq}} + \left[\text{AH}\right]_{\text{\'eq}}} = \frac{\frac{\left[\text{A}^{-}\right]_{\text{\'eq}}}{\left[\text{AH}\right]_{\text{\'eq}}}}{\frac{\left[\text{A}^{-}\right]_{\text{\'eq}}}{\left[\text{AH}\right]_{\text{\'eq}}} + 1} = 98 \%$$
La forme basique est donc prédomin

La forme basique est donc prédominante dans le sang.

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

 $A^- + H_2O \rightleftharpoons AH + HO^-$

$$b.~\mathcal{K} = \frac{\left(\frac{[AH]_{\acute{e}q}}{c^{0}}\right)^{1} \times \left(\frac{[HO^{-}]_{\acute{e}q}}{c^{0}}\right)^{1}}{\left(\frac{\left[A^{-}\right]_{\acute{e}q}}{c^{0}}\right)^{1} \times 1} = \frac{[AH]_{\acute{e}q} \times \left[HO^{-}\right]_{\acute{e}q}}{\left[A^{-}\right]_{\acute{e}q} \times c^{0}}$$

$$K = \frac{[AH]_{\text{\'eq}} \times [HO^{-}]_{\text{\'eq}} \times [H_{3}O^{+}]_{\text{\'eq}}}{[A^{-}]_{\text{\'eq}} \times c^{0} \times [H_{3}O^{+}]_{\text{\'eq}}} = \frac{K_{e}}{K_{A}} = 1.5 \times 10^{-8}$$

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

et [HO^-]_{\rm eq} =
$$\frac{\kappa_e (c^0)^2}{[H_3O^+]_{\rm eq}} = \frac{10^{-pK_e} (c^0)^2}{c^0 10^{-pH}} = c^0 10^{-pK_e+pH}$$

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

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

b. NH_{3 (aq)} est la base conjuguée de NH₄⁺ (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 > p K_A , l'espèce prédominante est NH_{3 (aq)}.

NH₄⁺ NH₃
prédomine prédomine

$$pK_A = 9,23 \quad pH = 11,1 \quad pH$$

2. a. $NH_{3 (aq)} + H_3O^+_{(aq)} \rightarrow NH_4^+_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$

$$K = \frac{\left(\frac{\left[NH_{4}^{+}\right]_{\acute{eq}}}{c^{0}}\right)^{1} \times 1}{\left(\frac{\left[NH_{3}\right]_{\acute{eq}}}{c^{0}}\right)^{1} \times \left(\frac{\left[H_{3}O^{+}\right]_{\acute{eq}}}{c^{0}}\right)^{1}} = \frac{\left[NH_{4}^{+}\right]_{\acute{eq}} \times c^{0}}{\left[NH_{3}\right]_{\acute{eq}} \times \left[H_{3}O^{+}\right]_{\acute{eq}}} = \frac{1}{K_{A}}$$

$$K = 10^{pK_A} = 1.6 \times 10^9$$

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, H₃O⁺ (aq).

		$NH_{3 (aq)} \ + \ H_{3}O^{+}{}_{(aq)} \ \rightarrow \ NH_{4}{}^{+}{}_{(aq)} \ + \ H_{2}O{}_{(d)}$			
Av.	Quantité de matière	…de NH₃ (aq)	…de H₃O⁺ _(aq)	…de NH4 ⁺ (aq)	de H₂O (ℓ)
0	apportée à l'état initial	cV _B	C _A V _A	0	solvant
χ_{f}	présente à l'état final	$cV_B - x_f$	$c_AV_A-x_f$	$0 + x_f$	solvant
χ_{max}	qui serait présente à l'état d'avancement maximal	$cV_{B}-x_{\max}$	$c_A V_A - x_{max}$ = 0	$0 + x_{\text{max}} = c_{\text{A}} V_{\text{A}}$	solvant

$$[H_3O^+]_{\text{éq}} = c^0 10^{-pH} = \frac{c_A V_A - x_f}{V_A + V_A}$$

 $[H_3O^+]_{\text{eq}} = c^0 10^{-pH} = \frac{c_A V_A - x_f}{V_A + V}$ $\text{Donc } x_f = c_A V_A - c^0 10^{-pH} (V_A + V) = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ et $x_{\text{max}} = c_{\text{A}}V_{\text{A}} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

Par conséquent, $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = 1,0$: la réaction est totale. 3. a. Grâce au simulateur, on retrouve $V_{\text{AE}} = 18,7$ 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 :

pulsque leurs nombres stæchlometriques sont
$$cV_B = c_A V_{AE}$$
 donc $c = \frac{c_A V_{AE}}{V_B} = 9.4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $c_0 = 100c = 9.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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

$$p_{\text{exp}} = \frac{c_0 V M}{\rho_0 V} = \frac{c_0 M}{\rho_0} = 17.4 \%$$

e.
$$\frac{\left|p_{\text{exp}} - p_{\text{réf}}\right|}{u(p)} = \frac{0.6}{0.5} = 1.2$$

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 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0,10 mol·L⁻¹, on lit (courbe rouge) que 0.7 = 5.0

$$\text{b. pH} = p \textit{K}_{A} + log \left(\frac{\left[A^{-}\right]_{\acute{e}q}}{\left[AH\right]_{\acute{e}q}}\right) donc \, \frac{\left[A^{-}\right]_{\acute{e}q}}{\left[AH\right]_{\acute{e}q}} = 10^{pH-p\textit{K}_{A}}$$

Or
$$c = [HA]_{\acute{e}q} + [A^-]_{\acute{e}q}$$

$$donc~c = [HA]_{\text{\'eq}} \left(1 + \frac{\left[A^{-}\right]_{\text{\'eq}}}{[AH]_{\text{\'eq}}}\right) = [HA]_{\text{\'eq}} (1 + 10^{pH-pK_A})$$

donc [HA]
$$_{\rm \acute{e}q} = \frac{c}{1+10^{pH-pK_A}} = 3.9 \times 10^{-2} \; mol \cdot L^{-1} \; et$$

$$[A^{-}]_{\rm \acute{e}q} = [AH]_{\rm \acute{e}q} 10^{pH-pK_A} = \frac{c10^{pH-pK_A}}{1+10^{pH-pK_A}} = 6.1 \times 10^{-2} \; mol \cdot L^{-1}$$

c. La réaction qui se produit a pour équation :

 $HA_{(aq)} + HO_{(aq)}^- \rightarrow A_{(aq)}^- + H_2O_{(\ell)}$

Soit $[HA]_{\acute{e}q}$ et $[A^{-}]_{\acute{e}q}^{'}$ les nouvelles concentrations des

$$[HA]_{\text{éq}} = \frac{[HA]_{\text{éq}}V - n}{V} = [HA]_{\text{éq}} - \frac{n}{V} = 2.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$${\rm [A^{-}]}_{\rm \acute{eq}}^{'} = \frac{{\rm [A^{-}]}_{\rm \acute{eq}}V + n}{V} = {\rm [A^{-}]}_{\rm \acute{eq}} + \frac{n}{V} = 7,1 \times 10^{-2} \; {\rm mol \cdot L^{-1}}$$
 Le nouveau pH est donc :

$$pH' = pK_A + log\left(\frac{\left[A^{-}\right]_{\acute{eq}}}{\left[HA\right]_{\acute{eq}}'}\right) = 5,15$$

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 :

[HO⁻]_{éq} =
$$\frac{n}{V}$$
 = 1,0 × 10⁻² mol·L⁻¹
Donc celle des ions oxonium aurait été égale à :

$$[H_3O^+]_{\acute{e}q} = \frac{{\cal K}_e{\left(c^0\right)}^2}{{\left[HO^-\right]}_{\acute{e}q}} = 1.0 \times 10^{-12} \; mol \cdot L^{-1}$$

Et le pH de la solution aurait été égal à :

$$pH = -log\left(\frac{[H_3O^+]_{\acute{e}q}}{c^0}\right) = 12,00$$

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 $[HA]_{\acute{e}q}$ et $[A^{-}]_{\acute{e}q}^{"}$ les nouvelles concentrations

$$[HA]_{\text{\'eq}} = \frac{[HA]_{\text{\'eq}}V + n'}{V} = [HA]_{\text{\'eq}} + \frac{n'}{V} = 4.9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$\left[A^{-}\right]_{\text{\'eq}}^{"} = \frac{\left[A^{-}\right]_{\text{\'eq}}V - n'}{V} = \left[A^{-}\right]_{\text{\'eq}} + \frac{n'}{V} = 6.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pH'' = pK_A + log\left(\frac{\left[A^{-}\right]_{\acute{eq}}}{\left[HA\right]_{\acute{eq}}^{"}}\right) = 4,86$$

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:

$$[H_3O^+]_{\rm \acute{e}q} = \frac{n^{'}}{V} = 1,0 \times 10^{-2} \; \rm mol \cdot L^{-1}$$
 Et le pH de la solution aurait été égal à :

pH =
$$-log\left(\frac{[H_3O^+]_{\acute{eq}}}{c^0}\right) = 2,00$$

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.

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 pKA du couple. Par conséquent, à l'intersection des courbes représentant les pourcentages de H₂CO₃ et HCO₃-, la valeur du pH est égale à p K_{A1} : p K_{A1} = 6,4. De même, à l'intersection des courbes représentant les pourcentages de HCO_3^- et CO_3^{2-} , on lit p $K_{A2} = 10,3$.

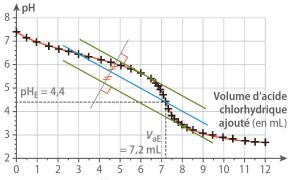
H₂CO_{3 (aq)} CO_3^{2-} (ag) $HCO_3^{-}_{(aq)}$ prédomine prédomine prédomine $pK_{A1} = 6.4$ $pK_{A2} = 10.3$

1.3. Le pH d'une eau vaut 7,4. Lorsqu'on y introduit du dioxyde de carbone, celui-forme, en se dissolvant, H₂CO₃. Cet acide réagit avec l'eau suivant $H_2CO_{3 (aq)} + H_2O \rightleftharpoons HCO_{3 (aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$ l'équation: Il y a donc formation d'ions oxonium : le pH diminue. À pH = 7,4 (p K_{A1} = 6,4 < pH < p K_{A2} = 10,3), sa forme prédominante est donc HCO₃-.

2.1. $HCO_{3^{-}(aq)} + H_{3}O^{+}_{(aq)} \rightarrow H_{2}CO_{3(aq)} + H_{2}O$

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 : $[HCO_3^-]V = c_aV_{aE}$ si V_{aE} est le volume d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence.

Ce volume est déterminé graphiquement par la méthode des tangentes :



donc [HCO₃⁻] = $\frac{c_a V_{aE}}{V}$ = 3,6 × 10⁻³ mol·L⁻¹.

$$\begin{split} 2.3. \ pH &= p \textit{K}_{\text{A1}} + log \bigg(\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2 \text{CO}_3]}\bigg) \quad donc \ : \\ [\text{H}_2 \text{CO}_3] &= [\text{HCO}_3^-] \times 10^{(p \textit{K}_{\text{A1}} - p \text{H})} = 3,6 \times 10^{-4} \ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{split}$$

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

2.5. À pH = 7,4 et C_m = 22 mg·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 mg·L⁻¹.

- 59 1.1. Un acide de Brönsted 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^- ($\mathbf{d/a}$); H_2A^-/HA^{2-} ($\mathbf{a/c}$); HA^{2-}/A^{3-} ($\mathbf{c/b}$). Aux pH les plus acides, c'est l'acide citrique \mathbf{d} qui prédomine, puis sa base conjuguée \mathbf{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, \mathbf{d} et \mathbf{a} , sont identiques. Par conséquent, le pH est alors égal au p K_A de ce couple : $pK_{A1} = 3,2$. 1.4. À pH = 2,5, le diagramme de distribution montre que seules les formes \mathbf{d} et \mathbf{a} sont présentes en quantité non négligeable. Il y a alors 80 % de la forme \mathbf{d} et 20 % de la forme \mathbf{a} .

Soit c la concentration en acide citrique apporté : $c = [H_3A]_{\text{éq}} + [H_2A^-]_{\text{éq}}$

$$\begin{split} pH &= pK_{A1} + log \Biggl(\frac{[H_2A^-]_{\acute{e}q}}{[H_3A]_{\acute{e}q}}\Biggr) \, donc \, \frac{[H_2A^-]_{\acute{e}q}}{[H_3A]_{\acute{e}q}} = 10^{pH-pK_{A1}} \\ donc \, c &= [H_3A]_{\acute{e}q} \Biggl(1 + \frac{[H_2A^-]_{\acute{e}q}}{[H_3A]_{\acute{e}q}}\Biggr) = [H_3A]_{\acute{e}q} (1 + 10^{pH-pK_{A1}}) \\ donc \, [H_3A]_{\acute{e}q} &= \frac{c}{1 + 10^{pH-pK_{A1}}} = 13 \, \, mmol \cdot L^{-1} \, et \\ [H_2A^-]_{\acute{e}q} &= [H_3A]_{\acute{e}q} \, 10^{pH-pK_{A1}} = \frac{c}{1 + 10^{pH-pK_{A1}}} = 2 \, \, mmol \cdot L^{-1}. \end{split}$$

- 2.1. D'après la méthode de la dérivée, V_E = 16,4 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 phénolphtaléine. 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 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. Cela correspond à une masse $m_1 = n_a M_1 = \frac{cV_E M_1}{3}$ si l'acide citrique est anhydre et $m_2 = n_a M_2 = \frac{\partial V_E M_2}{\partial V_E M_2}$ s'il est hydraté.
- $m_1 = 0,051$ g et $m_2 = 0,056$ 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.