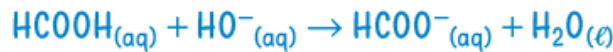


exo 27

① a. L'équation de la réaction support du titrage est :



b. On utilise la méthode de la dérivée : l'équivalence est repérée par un extremum de la fonction dérivée, ce qui est le cas ici pour $V_{\text{BE}} = 9,6 \text{ mL}$.

c. Le pH à l'équivalence est voisin de 8, avec un saut de pH de 6 à 10.

La zone de virage de l'indicateur coloré le plus adapté doit inclure le pH à l'équivalence. Il s'agit donc d'après les données du rouge de crésol.

La zone de virage de cet indicateur se situe entre $\text{pH} = 7,0$ et $\text{pH} = 8,8$, ce qui correspond d'après la courbe de titrage à une variation de volume de l'ordre de $0,2 \text{ mL}$ au maximum. La détermination de l'équivalence au moyen de cet indicateur serait donc précise.

d. La demi-équivalence du titrage est atteinte lorsqu'on a versé la moitié du volume équivalent, soit la quantité de réactif titrant nécessaire pour consommer la moitié de l'acide méthanoïque initialement présent.

Il s'est transformé en sa base conjuguée, qui est donc alors présente en quantité égale.

À la demi-équivalence, $[\text{HCOOH}]_{\text{eq}} = [\text{HCOO}^-]_{\text{eq}}$.

② a. Un acide faible ne réagit pas totalement sur l'eau. La réaction de l'acide méthanoïque avec l'eau s'écrit donc :



b. La constante d'acidité K_A de ce couple est la constante d'équilibre associée à cette réaction :

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

c. On en déduit : $-\log(K_A) = -\log\left(\frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}} \times c^0}\right)$

Soit $\text{p}K_A = -\log\left(\frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}}}\right) - \log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{c^0}\right)$

d'où $\text{p}K_A = -\log\left(\frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}}}\right) + \text{pH}$.

Soit finalement, $\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{HCOO}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HCOOH}]_{\text{éq}}}\right)$

donc lorsqu'il y a autant d'espèce acide que d'espèce basique dans la solution, $\text{pH} = \text{p}K_A$.

- 3) a. À la demi-équivalence, c'est-à-dire pour $\frac{V_{\text{bE}}}{2}$, il y a autant d'espèce acide que d'espèce basique d'après la question 1d donc $\text{pH} = \text{p}K_A = 3,8$.



Pour $V_b < 4,8$ mL, $\text{pH} < \text{p}K_A$ donc l'espèce acide HCOOH prédomine.

Pour $V_b > 4,8$ mL, $\text{pH} > \text{p}K_A$ donc l'espèce basique HCOO⁻ prédomine.

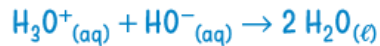
- 4) Lorsque V_b varie entre 2,0 et 8,0 mL, le pH ne varie que d'une unité. Autour de la demi-équivalence, le pH du mélange ne varie donc que très peu lors d'un ajout de base, ce qui est une des propriétés des solutions tampons.

exo26

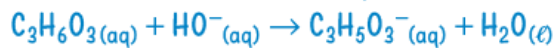
- ① a. La réaction d'un acide fort avec l'eau est totale. Le pH de la solution d'acide chlorhydrique vaut donc : $\text{pH} = -\log\left(\frac{c}{c^0}\right) = 2,00$.

L'acide lactique est un acide faible donc sa réaction avec l'eau n'est pas totale et le pH de sa solution est supérieur à celui de la solution d'acide fort de même concentration.

- b. L'équation de la réaction se produisant lors de l'ajout de la solution d'hydroxyde de sodium dans l'acide chlorhydrique est :



Lors de l'ajout dans la solution d'acide lactique :



- c. La quantité de matière d'ions hydroxyde introduits est :

$$n_{b,i} = c_b V_b = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

- d. Si la concentration finale en oxonium est notée $[\text{H}_3\text{O}^+]_f$, alors :

$$[\text{HO}^-]_f = \frac{(c^0)^2 K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]_f} = \frac{c^0 K_e}{10^{-\text{pH}}} = 3,0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

donc $n_{b,f} = [\text{HO}^-]_f (V_a + V_b) = 4,5 \times 10^{-14} \text{ mol.}$

On constate que la réaction a consommé quasiment tous les ions HO^- . Elle peut donc être considérée comme totale.

- ② a. La forme acide prédomine aux pH les plus bas, tandis que la forme basique prédomine aux pH les plus hauts. Par conséquent, la courbe ① correspond au pourcentage de forme acide $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ tandis que la courbe ② correspond au pourcentage de forme basique $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$.

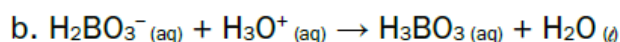
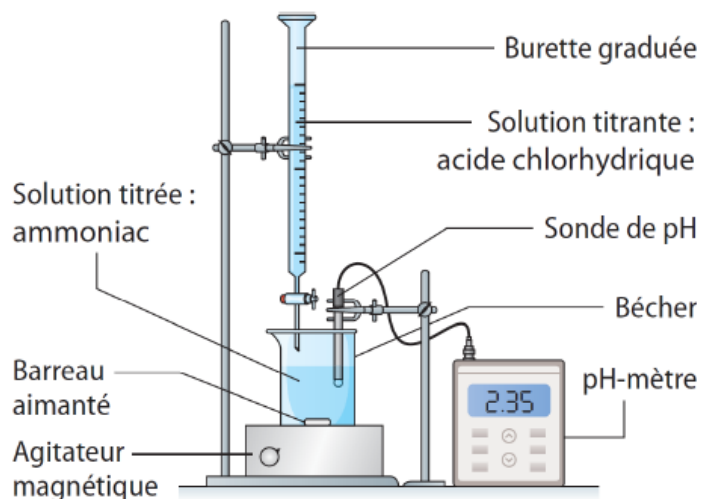
- b. En désignant par $[X]_f$ la concentration de l'espèce X à l'état final :

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log\left(\frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]_f}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3]_f}\right)$$

Donc $\text{pH} = \text{p}K_A$ s'il y a autant de forme acide que de forme basique.

La valeur du $\text{p}K_A$ est donc l'abscisse du point d'intersection des deux courbes du diagramme de distribution, soit $\text{p}K_A = 3,9$.

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 $cV_E = c_1V_1$

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 pK_A du couple de l'ammoniac : pour $V = 10,0 \text{ mL}$, $\text{pH} = 9,2 = \text{pK}_A$.