

Exercice n°29 page 224

29 Soit une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $c = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Déterminer les concentrations en ions hydroxyde et oxonium de la solution.
- Calculer son pH.

$$\begin{aligned} \text{b)} \quad \text{pH} &= -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \\ &= -\log 10^{-12} = 12 \\ \text{pH} &= 12 \end{aligned}$$

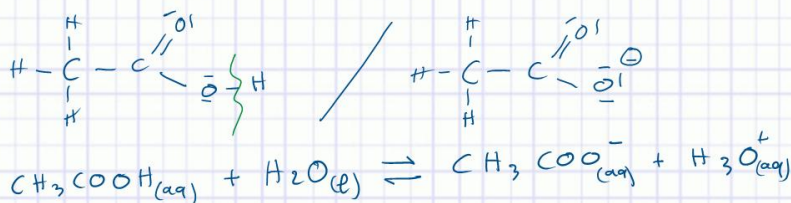
$$\begin{aligned} [\text{HO}^-] &= 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L} \\ K_e &= [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{HO}^-] \text{ d'où} \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{K_e}{[\text{HO}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} \end{aligned}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$

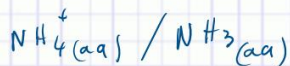
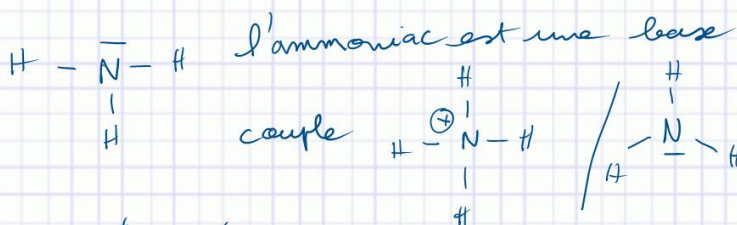
$$\begin{aligned} \text{p}K_a &= -\log \left( [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right) \\ \text{p}K_a &= -\log ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) - \log \left( \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right) \\ \text{p}K_a &= \text{pH} - \log \left( \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right) \\ \text{d'où} \quad \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} \log(a \times b) = \log a + \log b \\ \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \end{array} \right.$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \quad \text{p}K_a = -\log K_a$$

$$\begin{aligned} \text{p}K_a &= -\log \left( [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right) \\ \text{p}K_a &= -\log ([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}) - \log \left( \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right) \\ \text{p}K_a &= \text{pH} - \log \left( \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right) \\ \text{d'où} \quad \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} \right) \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} \log(a \times b) = \log a + \log b \\ \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \end{array} \right.$$

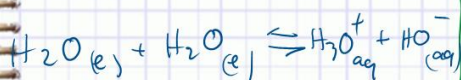
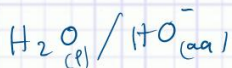


$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}}$$



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{c^\circ \times [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}$$

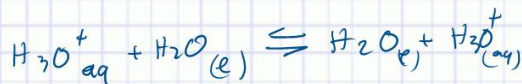
l'eau acide



$$K_{a1} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = K_e = 10^{-14}$$

$$pK_e = 14$$

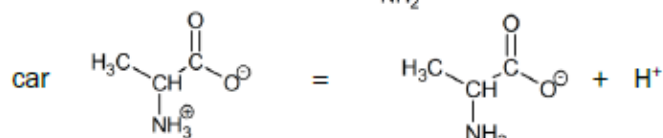
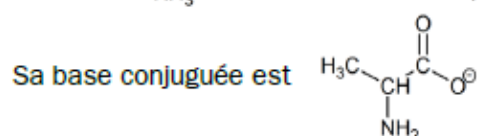
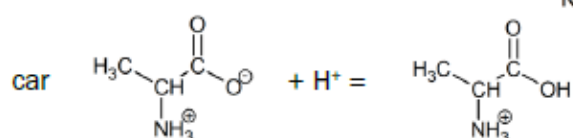
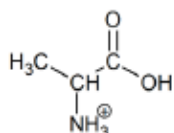
l'eau base



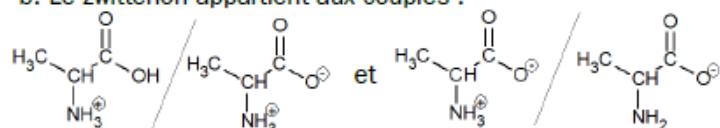
$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} = 1$$

$$pK_e = 0$$

46 a. L'acide conjugué de l'alanine est

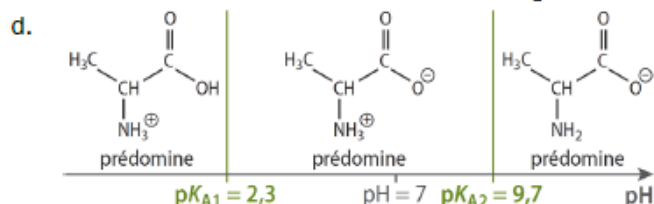
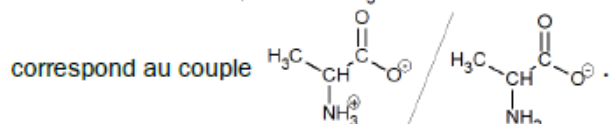
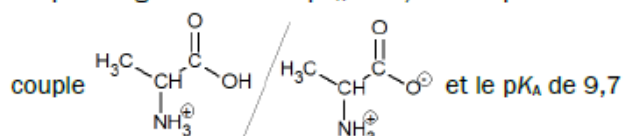


b. Le zwitterion appartient aux couples :



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

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



Le zwitterion est donc bien la forme prédominante à  $\text{pH} = 7$  ( $\text{pK}_{\text{A}1} = 2,3 < \text{pH} < \text{pK}_{\text{A}2} = 9,7$ ).



**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  $pK_{A1}$  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 phénolphthaléine. 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  $m_2 = n_a M_2 = \frac{cV_E M_2}{3}$

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.