

Chapitre 3 : Transformations totales ou limitées

Exercice 1 : l'acide lactique

L'acide lactique, de formule $C_3H_6O_3$, noté HA, est utilisé en solution pour ses propriétés bactéricides.

On dispose d'une solution commerciale S_o d'acide lactique de pourcentage massique $P = 85 \%$ et de masse volumique $\mu = 1,20 \cdot 10^3 \text{ g.L}^{-1}$. A partir de S_o on prépare une solution S d'acide lactique de concentration apportée C et de volume $V = 1,00 \text{ L}$.

Pour cela, on verse un volume $V_o = 5,0 \text{ mL}$ de solution commerciale S_o dans environ 200 mL d'eau distillée contenue dans une fiole jaugée de $1,00 \text{ L}$, puis on ajoute la quantité d'eau nécessaire.

1. Quelle est la concentration apportée C en acide lactique dans la solution obtenue ?
2. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide lactique avec l'eau.
3. On verse un volume V_I de la solution S dans un bécher et on mesure le pH de la solution. On obtient $\text{pH} = 2,6$.
 - 3.1. Montrer que le taux d'avancement final de la transformation ne dépend pas du volume V_I .
 - 3.2. Calculer sa valeur. La réaction est-elle totale ?

Exercice 2 : chromate d'argent

On mélange un volume $V_A = 50 \text{ mL}$ de solution de chromate de potassium, $2 \text{ K}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$, de concentration $C_A = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_B = 50 \text{ mL}$ de solution de nitrate d'argent, $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$, de concentration $C_B = 4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On observe l'apparition d'un précipité rouge brique de chromate d'argent. On filtre le mélange obtenu et on récupère le précipité. Après rinçage et séchage, on obtient une masse $m = 0,21 \text{ g}$.

1. Déterminer les quantités d'ions argent et chromate dans l'état initial. Comment peut-on qualifier un tel mélange ? Justifier.
2. Calculer l'avancement maximal de la réaction.
3. Déterminer le taux d'avancement final de la réaction. Conclure.
4. Déterminer la composition en quantités de matière du système dans l'état final.

Données : masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : Ag : 107,9 ; Cr : 52,0 ; O : 16,0.

Exercice 3 : Totale ou non totale ?

On prépare 250 mL d'une solution d'acide chlorhydrique S en dissolvant $0,20 \text{ L}$ de chlorure d'hydrogène gazeux ou acide chlorhydrique de formule HCl , dans environ 200 mL d'eau placée dans une fiole jaugée de 250 mL , puis en ajoutant la quantité d'eau nécessaire et en homogénéisant.

1. Déterminer la concentration molaire de la solution.
2. On mesure le pH de la solution. On lit $1,5$ à $0,1$ unité de pH près.
 - 2.1. Ecrire l'équation de la réaction entre le chlorure d'hydrogène gazeux et l'eau.
 - 2.2. Déterminer le taux d'avancement final.
 - 2.3. La réaction entre l'acide chlorhydrique et l'eau peut-elle être considérée comme totale ? Justifier votre réponse avec soin.

Pour la suite de l'exercice, nous admettons comme valable le résultat de la question 2.3.

3. Par dilution, on prépare à partir de la solution S , un volume $V_I = 100 \text{ mL}$ de solution S_I de concentration $C_I = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

- 3.1. Indiquer le mode opératoire de la préparation de la solution S_I .
- 3.2. Quel est le pH de la solution ?
4. On considère une solution S_2 d'acide éthanóique de concentration $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V_2 = 100 \text{ mL}$. Le pH de cette solution est égal à $3,9$.
 - 4.1. Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide éthanóique et l'eau.
 - 4.2. Déterminer le taux d'avancement final de cette réaction. Exprimer le résultat en termes de pourcentage. Conclure.
 - 4.3. Comparer les pH des solutions S_I et S_2 . Interpréter.

Données :

- Volume molaire des gaz dans les conditions de l'expérience : $V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$.
- Le chlorure d'hydrogène gazeux est soluble dans l'eau en toutes proportions.

Exercice 4 : une réaction d'oxydoréduction est-elle toujours totale ?

Données : Les tests de mise en évidence des ions argent(I), fer(II) et fer(III) donnent les résultats rassemblés dans le tableau suivant.

Réactif	chlorure de sodium	hexacyanoferrate (III) de potassium	thiocyanate de potassium
Nom de l'ion identifié	ion argent (I) Ag^+	ion fer (II) Fe^{2+}	ion fer (III) Fe^{3+}
Observation	précipité blanc	précipité bleu	coloration rouge

On souhaite étudier la réaction d'oxydoréduction entre les ions argent (I) et les ions fer (II).

1. On verse dans un bécher un volume $V_1 = 10$ mL d'une solution S_1 de nitrate d'argent de concentration $C_1 = 0,10$ mol.L⁻¹. On y ajoute un volume $V_2 = 20$ mL d'une solution S_2 contenant des ions fer (II) à la concentration $C_2 = 0,10$ mol.L⁻¹.

- 1.1. Quel est le réducteur conjugué de l'ion argent (I)? Quel est l'oxydant conjugué de l'ion fer (II) ?
- 1.2. Ecrire l'équation de la réaction entre les ions argent (I) et fer (II).
- 1.3. Déterminer la nature du réactif limitant.

2. On fait bouillir le mélange pendant quelques minutes, puis on filtre la solution refroidie. On verse un peu de filtrat dans trois tubes à essai notés (1), (2) et (3). On y réalise les tests de présence d'ions fer (III), fer (II) et argent (I). Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-après.

Tube	Réactif	Observation
(1)	thiocyanate de potassium	coloration rouge
(2)	hexacyanoferrate(III) de potassium	précipité bleu
(3)	chlorure de sodium	précipité blanc

- 2.1. Pourquoi doit-on faire bouillir le mélange ? Pourquoi doit-on le filtrer ?
- 2.2. Les résultats obtenus dans les tubes (1) et (2) sont-ils en accord avec l'équation de la réaction et la nature du réactif limitant ?
- 2.3. Que conclure en s'aidant du test réalisé à l'aide du tube (3) ?

Corrigé de l'exercice 1 : l'acide lactique

1. Calcul de C

- ◆ masse m_o du volume V_o : $m_o = \mu \cdot V_o$
- ◆ masse initiale m_i (AH) d'acide lactique apportée contenue dans V_o : m_i (AH) = $P \cdot m_o = P \cdot \mu \cdot V_o$
- ◆ quantité de matière initiale n_i (AH) d'acide lactique apportée contenue dans V_o :

$$n_i$$
 (AH) = m_i (AH) / M (AH) = $P \cdot \mu \cdot V_o / M$ (AH)

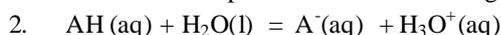
- ◆ Concentration C en acide lactique apportée : $C = n_i$ (AH) / $V = P \cdot \mu \cdot V_o / (M$ (AH) $\cdot V)$

Application numérique : M (AH) = $3 \times 12,0 + 6,0 + 3 \times 16 = 90$ g.mol⁻¹.

$C = 0,85 \times 1,20 \cdot 10^3 \times 5,0 \cdot 10^{-3} / (90 \times 1,00) = 0,057$ mol.L⁻¹ (2 chiffres significatifs arrondi de 0,0566666666...)

$$C = 0,057 \text{ mol.L}^{-1}$$

Remarque importante sur les chiffres significatifs (C.S) : pour calculer C , on peut calculer successivement m_o , m_i (AH) = $P \cdot m_o$, n_i (AH) = m_i (AH) / M (AH) et enfin $C = n_i$ (AH) / V : les résultats intermédiaires doivent alors être énoncés avec le nombre approprié de C.S, mais dans chaque calcul la valeur de la grandeur obtenue au calcul précédent ne doit pas être arrondie (on doit garder tous les chiffres de la calculatrice dans l'application numérique). Essayer cette méthode et comparer au résultat obtenu par un calcul littéral global.



3.1. Le taux d'avancement final est par définition la quantité $\tau = x_f / x_{\max}$ où x_f est l'avancement final et x_{\max} est l'avancement maximal, c'est à dire l'avancement de la réaction si elle était totale.

Dresser, à titre d'entraînement le tableau d'avancement attaché à la réaction pour pouvoir calculer x_f et x_{\max} .

- ◆ Expression de x_f : $x_f = n_f$ (H₃O⁺) = [H₃O⁺] . V_I
- ◆ Expression de x_{\max} : x_{\max} est obtenu en annulant l'expression de la quantité de matière du réactif limitant, qui est ici l'acide lactique AH (le solvant H₂O étant par définition en excès ; donc n_i (AH) - $x_{\max} = 0$, soit :
 $x_{\max} = n_i$ (AH) = $C \cdot V_I$

D'où l'expression du taux d'avancement final :

$$\tau = ([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V_I) / (C \cdot V_I) = [\text{H}_3\text{O}^+] / C$$

Le taux d'avancement final ne dépend donc pas de V_I .

3.2. Valeur de τ

$$\tau = [\text{H}_3\text{O}^+] / C = 10^{\text{pH}} / C$$

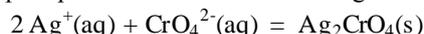
Application numérique: pH = 2,6

$$\tau = 10^{-2,6} / 0,0566666666 = 0,044$$
 (2 C.S)

L'avancement étant inférieur à 1, **la réaction n'est pas totale**. Elle est limitée. Seulement 4,4 % des molécules d'acide lactique réagissent avec l'eau.

Correction de l'exercice 2 : chromate d'argent

1. L'équation de la réaction de précipitation du chromate d'argent s'écrit :



$$n_i$$
 (Ag⁺) = $C_B \cdot V_B = 4,00 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ mol (2 C.S) ; n_i (Ag⁺) = **2,0 · 10⁻³ mol**

$$n_i$$
 (CrO₄²⁻) = $C_A \cdot V_A = 2,00 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol (2 C.S) ; n_i (CrO₄²⁻) = **1,0 · 10⁻³ mol**

On constate que n_i (Ag⁺) = 2 n_i (CrO₄²⁻) : **le mélange est stoechiométrique**

2. Calcul de l'avancement maximal

Dresser le tableau d'avancement maximal de la réaction.

Pour calculer l'avancement maximal x_{\max} de la réaction, il faut annuler la quantité de matière de réactif limitant. Le mélange étant stoechiométrique on peut obtenir x_{\max} en annulant la quantité de matière d'un des deux réactifs. On peut alors utiliser l'une des deux équations :

$$n_i$$
 (Ag⁺) - 2 $x_{\max} = 0$ ou bien n_i (CrO₄²⁻) - $x_{\max} = 0$

D'où, par exemple, en utilisant la première équation : $x_{\max} = n_i$ (Ag⁺) / 2 = $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol. **$x_{\max} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol**

La deuxième équation conduit bien entendu au même résultat.

3. Détermination du taux d'avancement final.

$\tau = x_f / x_{\max}$. On a calculé x_{\max} à la question précédente. Calculons x_f .

D'après la tableau d'avancement (à construire absolument), on a : $x_f = n_f(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})) = m/M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$.

Application numérique : $x_f = 0,21 / (2 \times 107,9 + 52,0 + 4 \times 16,0) \approx 6,3 \cdot 10^{-4}$ mol. (avec deux chiffres significatifs).

D'où : $\tau = 6,3 \cdot 10^{-4} / (1,0 \cdot 10^{-3}) \approx 0,63$

$$\tau \approx 0,63$$

Conclusion : la transformation n'est pas totale : elle est limitée ($\tau < 1$)

4. Espèces chimiques présentes dans l'état final : $\text{Ag}^+(\text{aq})$, $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$; $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$; $\text{K}^+(\text{aq})$; $\text{NO}_3^-(\text{aq})$.

En utilisant le tableau d'avancement, on a :

$n_f(\text{Ag}^+) = n_i(\text{Ag}^+) - 2x_f = 2,0 \cdot 10^{-3} - 2 \times 6,3 \cdot 10^{-4} = 2,0 \cdot 10^{-3} - 1,26 \cdot 10^{-3} = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ (règle des décimales lors d'une soustraction : on garde le nombre de décimales de la donnée numérique qui en comporte le moins, ici une seule décimale ; en bref un C.S à garder au bout du compte).

$n_f(\text{CrO}_4^{2-}) = n_i(\text{CrO}_4^{2-}) - x_f = 1,0 \cdot 10^{-3} - 6,3 \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ (règle des décimales)

$n_f(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = x_f = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Les ions $\text{K}^+(\text{aq})$ et $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ étant spectateurs, leurs quantités finales sont égales à leurs quantités initiales

Dans le volume V_A de solution ($2 \text{K}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$), la quantité de matière de $\text{K}^+(\text{aq})$ est deux fois plus grande que $n_i(\text{CrO}_4^{2-})$ pour respecter l'électroneutralité de la solution. Donc

$n_f(\text{K}^+) = n_i(\text{K}^+) = 2 n_i(\text{CrO}_4^{2-}) = 2,0 ; 10^{-3} \text{ mol}$.

Dans le volume V_B de solution ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$), la quantité de matière de $\text{NO}_3^-(\text{aq})$, est égale à $n_i(\text{Ag}^+)$ pour respecter l'électroneutralité de la solution. Donc

$n_f(\text{NO}_3^-) = n_i(\text{NO}_3^-) = n_i(\text{Ag}^+) = 2,0 ; 10^{-3} \text{ mol}$.

Bilan :

$n_f(\text{Ag}) = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n_f(\text{CrO}_4^{2-}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n_f(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n_f(\text{K}^+) = 2,0 ; 10^{-3} \text{ mol}$; $n_f(\text{NO}_3^-) = 2,0 ; 10^{-3} \text{ mol}$

Correction de l'exercice 3 : Totale ou non totale ?

1. $C = n_i(\text{HCl}(\text{g})) / V_{\text{solution}} = (V(\text{HCl}(\text{g})) / V_m) / V_{\text{solution}} = V(\text{HCl}(\text{g})) / (V_m \cdot V_{\text{solution}})$

Application numérique : $C = 0,20 / (24 \times 0,2500) \approx 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2 C.S.); $C \approx 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2. On mesure le pH de la solution. On lit 1,5 à 0,1 unité de pH près.

2.1. $\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

2.2. Détermination du taux d'avancement final

♦ Calcul de x_f : en se basant sur le tableau d'avancement attaché à la réaction, on a :

$x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f V_{\text{solution}}$

♦ Calcul de x_{max} : on annule la quantité de réactif limitant $\text{HCl}(\text{g})$: $x_{\text{max}} = n_i(\text{HCl}(\text{g})) = C \cdot V_{\text{solution}}$

Donc : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_f V_{\text{solution}} / (C \cdot V_{\text{solution}}) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f / C = 10^{-\text{pH}} / C$

$$\tau = 10^{-\text{pH}} / C$$

L'expression n'est pas apprendre par cœur, mais à savoir retrouver facilement.

Application numérique : $\tau = 10^{-1,5} / (3,3 \cdot 10^{-2}) \approx 0,96$

On peut répondre que τ est très voisin de 1 (écart relatif de 4%) et conclure que la réaction peut être considérée comme totale, ce qui est une réponse acceptable.

Si l'on veut être plus rigoureux, il faut utiliser le fait que la mesure du pH est faite à 0,1 unité de pH près. Pour cela on commence par donner un encadrement du pH compte tenu de l'incertitude sur la mesure du pH :

$$1,4 \leq \text{pH} \leq 1,6$$

On en déduit un encadrement du taux d'avancement final (cf correction du TP de chimie N°3) :

$$10^{-1,6} / (3,3 \cdot 10^{-2}) \leq \tau \leq 10^{-1,4} / (3,3 \cdot 10^{-2})$$

$$\text{Soit : } 0,76 \leq \tau \leq 1,2$$

Conclusion : L'encadrement du taux d'avancement final contient la valeur 1, correspondant à une réaction totale) et comme d'autre part, la valeur expérimentale de τ est très voisine de 1, à 4% près, on peut considérer la réaction comme totale.

3. Pour décrire le mode opératoire, il faut calculer le volume V de solution S à prélever pour préparer une solution de concentration C_I . Pour cela, on applique le principe de la conservation de la quantité de matière au cours d'une dilution : $n(\text{HCl dissous})$ dans le volume $V = n(\text{HCl dissous})$ dans le volume V_I

$n(\text{HCl dissous})$ dans le volume $V = C \cdot V$; $n(\text{HCl dissous})$ dans le volume $V_I = C_I \cdot V_I$

Donc $C \cdot V = C_I \cdot V_I$ (on doit toujours justifier succinctement cette égalité)

Donc le volume de S à prélever est : $V = C_I \cdot V_I / C$. D'où : $V = 1,0 \cdot 10^{-3} \times 100 / 3,3 \cdot 10^{-2} \approx 3,0 \text{ mL}$

$$V = 3,0 \text{ mL}$$

D'où le mode opératoire (ou protocole expérimental) :

- ◆ Prélever 3,0mL de solution S avec une pipette graduée (de 5,0mL par exemple) munie d'un pipeteur ou d'une poire aspirante (ou propipette) ;
- ◆ Verser ce volume dans une fiole jaugée de 100,0 mL ;
- ◆ Ajouter de l'eau distillée jusqu'au trois-quarts ;
- ◆ Agiter et compléter à 100,0 mL jusqu'au trait de jauge à l'aide d'un compte-gouttes.

La solution S_I est prête à l'emploi.

3.2. La réaction entre HCl(g) et $\text{H}_2\text{O(l)}$ étant totale (cf question 2.2), on a :

$n_f(\text{H}_3\text{O}^+)$ dans $S_I = x_f = x_{\max} = n_i(\text{HCl dissous}) = C_I V_I$. Donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) / V_I = C_I$$

Donc :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_I = -\log (1,0 \cdot 10^{-3}) = 3,0$$

$$\text{pH} = 3,0$$

4.1. $\text{CH}_3\text{COOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

4.2. De la même façon qu'à la question 2.2, on peut démontrer (s'entraîner à le refaire) :

$$\tau = 10^{-\text{pH}} / C$$

Application numérique : $\tau = 10^{-3,9} / (1,0 \cdot 10^{-3}) \approx 0,13$. $\tau \approx 0,13$

Seulement 13 % des molécules d'acide éthanoïque ont réagi avec l'eau : la transformation est limitée

4.3. $\text{pH}(S_1) (= 1,5) < \text{pH}(S_2) (= 3,9)$; cela signifie qu'à concentration égale en soluté apportée $[\text{H}_3\text{O}^+]_f(S_1) > [\text{H}_3\text{O}^+]_f(S_2)$, ce qui signifie également que le pourcentage de molécules de HCl(g) qui réagissent avec l'eau est plus grand que le pourcentage de molécules de $\text{CH}_3\text{COOH(aq)}$ qui réagissent avec l'eau, ce qui implique que $\alpha(S_1) > \alpha(S_2)$.

Chapitre 4 : Quotient de réaction ; constante d'équilibre

Exercice 1 Equilibre d'oxydoréduction

On mélange un volume $V_1 = 10,0$ mL de solution aqueuse de sulfate de fer (II), de concentration en soluté apporté $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹, avec un volume $V_2 = 10,0$ mL de solution aqueuse de nitrate d'argent (I), de concentration en soluté apporté $C_2 = 1,00 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹. Le mélange est laissé sous agitation pendant 10 minutes.

On filtre ensuite le mélange et on obtient de l'argent Ag (s). Dans le filtrat, on ajoute quelques millilitres d'acide chlorhydrique. On obtient alors un précipité blanc noircissant à la lumière.

1. Donner les formules des solutions aqueuses de nitrate d'argent (I) et de sulfate de fer (II).
2. À l'aide des couples oxydant/réducteur figurant dans les données, écrire l'équation de la réaction qui se produit dans le mélange.
3. Calculer les concentrations initiales en ions fer (II) et argent (I) dans le mélange. Quelle est la valeur initiale $Q_{r,i}$ du quotient de réaction associé à l'équation de la réaction écrite en 2.
4. Construire le tableau descriptif théorique de l'évolution du système chimique constitué par le mélange décrit par l'énoncé et déterminer la valeur de l'avancement maximal : on fera figurer dans ce tableau, une ligne pour l'état final et une ligne pour l'état final théorique, c'est à dire l'état final du système si la réaction était totale.
5. Que veut-on vérifier par l'ajout d'acide chlorhydrique? Quelle hypothèse peut-on formuler à l'issue de ce test ?
6. À l'équilibre, les concentrations sont les suivantes: $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = 1,76 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ et $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} = [\text{Ag}^+]_{\text{eq}} = 3,24 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.
- 6.1. Les données numériques ci-avant sont-elles cohérentes avec le test à l'acide chlorhydrique ?
- 6.2. Donner l'expression littérale de $Q_{r,\text{eq}}$, quotient de réaction à l'équilibre.
- 6.3. En déduire la valeur de la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction.
- 6.4. Calculer le taux d'avancement final. Commenter.
- 6.5. Quelle masse d'argent peut-on récupérer sur le filtre?

Données. Couples oxydant/réducteur: $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})/\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$; $\text{Ag}^+(\text{aq})/\text{Ag}(\text{s})$.

Masse molaire atomique: $M(\text{Ag}) = 107,9$ g.mol⁻¹.

Exercice 2 Solubilité

La solubilité d'un corps solide dans l'eau est la masse maximale de corps que l'on peut dissoudre par litre de solution saturée de ce corps. On appellera s la solubilité d'un composé dans l'eau et on l'exprimera en g.L⁻¹ dans cet exercice.

Le chlorure d'argent (I) et le chromate d'argent (I) sont des composés solides peu solubles dans l'eau.

On prépare une solution S_1 saturée de chlorure d'argent et une solution S_2 saturée de chromate d'argent (formule de l'ion chromate CrO_4^{2-}).

1. Donner les formules du chlorure d'argent et du chromate d'argent.
2. Ecrire les équations de dissolution du chlorure d'argent et du chromate d'argent dans l'eau.
3. A l'aide de tableaux d'avancement, établir les relations qui existent entre les concentrations en ions argent et en ion chlorure dans la solution S_1 d'une part et les concentrations en ions argent et en ions chromate dans la solution S_2 d'autre part.
4. En s'aidant de données de l'énoncé et de la question 3, déterminer, à 25°C, les concentrations en ions chlorure et argent dans la solution 1, puis en ions chromate et en ions argent dans la solutions 2.
5. En utilisant ce qui précède, en déduire les solubilités s_1 et s_2 du chlorure d'argent du chromate d'argent à 25°C.

Données

- Constante d'équilibre associée à la réaction de dissolution du chlorure d'argent à 25 °C : $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-10}$
- Constante d'équilibre associée à la réaction de dissolution du chromate d'argent à 25°C : $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-12}$
- Masse molaires : $M(\text{AgCl}) = 143,4$ g.mol⁻¹ et $M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 331,8$ g.mol⁻¹.

Exercice 3 Détermination d'une constante d'équilibre par deux méthodes.

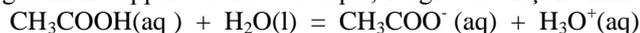
Il est conseillé de s'entraîner à faire cet exercice **sans calculatrice**.

Quelques valeurs numériques pouvant aider à la résolution des calculs.

$\log(2,0 \cdot 10^{-4}) = -3,7$	$2/2,3 = 0,87$	$2/2,7 = 0,74$	$2/3 = 0,67$
$100/1,25 = 80$	$(1,25)^2 = 1,56 \approx 1,6$	$4/2,5 = 1,6$	$5/4 = 1,25$

I. La transformation chimique étudiée

L'acide éthanóïque CH_3COOH également appelé acide acétique, réagit de façon limitée avec l'eau selon l'équation chimique :



1. Donner la définition d'un acide selon Brønsted.
2. Dans l'équation ci-dessus, identifier puis écrire les couples acide/base mis en jeu.
3. Exprimer la constante d'équilibre K associée à l'équation de cet équilibre chimique.

II. Etude pH-métrie

Une solution d'acide éthanóique de concentration molaire initiale $C_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et de volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ a un pH de 3,70 à 25°C.

1. Déterminer la quantité de matière initiale d'acide éthanóique n_1 .
2. Etablir le tableau d'avancement en fonction de n_1 et de l'avancement final noté x_f . Exprimer puis calculer l'avancement maximal théorique noté x_{max} . Justifier la réponse.
3. Dédire de la mesure du pH, la concentration molaire finale en ions oxonium de la solution d'acide éthanóique. Exprimer puis calculer l'avancement final.
4. Donner l'expression littérale du taux d'avancement final τ_f de la réaction. Vérifier, en posant l'opération, que τ_f est égal à $7,4 \cdot 10^{-2}$. La transformation étudiée est-elle totale ? Justifier la réponse.
- 5.a. Exprimer puis calculer la concentration molaire finale en ion éthanóate $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$.
- 5.b. Exprimer la concentration molaire finale effective de l'acide éthanóique $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f$. Calculer sa valeur.
6. Vérifier, en posant l'opération, que la valeur de la constante d'équilibre K_f , associée à l'équation de cet équilibre chimique est égale à $1,6 \cdot 10^{-5}$.

III. Etude conductimétrie

On mesure ensuite à 25°C, la conductivité d'une solution d'acide éthanóique de concentration $C_2 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Le conductimètre indique : $\sigma = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$.

La réaction considérée est la même qu'au paragraphe I.

1. On néglige toute autre réaction chimique. Citer les espèces ioniques présentes dans cette solution. Donner la relation liant leur concentrations molaires.
2. Donner l'expression littérale de la conductivité σ de la solution en fonction des concentrations molaires finales en ions oxonium et en ions éthanóate.
3. Donner l'expression littérale permettant d'obtenir les concentrations molaires finales des ions en fonction de la conductivité σ et des conductivités molaires ioniques $\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}$ et $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$.

Déterminer la valeur de concentration molaire finale en ions oxonium et éthanóate en mol.m^{-3} , puis en mol.L^{-1} .

Données : conductivités molaires ioniques à 25°C :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} = 35,9 \cdot 10^{-3} \text{ Sm}^2\text{mol}^{-1} \quad \text{et} \quad \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ Sm}^2\text{mol}^{-1}.$$

4. L'expérimentateur affirme que dans le cas présent, la solution d'acide éthanóique est suffisamment concentrée pour pouvoir faire les approximations suivantes :

Approximation 1 : la concentration molaire finale en ions éthanóate est négligeable devant la concentration initiale en acide éthanóique. Ceci se traduit par l'inégalité : $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f < C_2/50$

Approximation 2 : la concentration molaire finale en acide éthanóique est quasiment égale à la concentration molaire initiale en acide éthanóique : $[\text{CH}_3\text{CO}_2]_f \approx C_2$.

- a. Comparer les valeurs de C_2 et $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f$ (calculée à la question II.3). L'approximation 1 est-elle justifiée ?
- b. En supposant que l'approximation 2 soit vérifiée, que peut-on dire de la dissociation de l'acide ? En déduire si la transformation chimique est totale, limitée ou très limitée. Justifier la réponse.
- c. En tenant compte de l'approximation 2, vérifier en posant l'opération, que la valeur de la constante d'équilibre K_2 associée à l'équation de cet équilibre chimique est égale à $1,56 \cdot 10^{-5}$.
- d. Le taux d'avancement final pour la solution considérée est donnée par l'expression $\tau_2 = [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f / C_2$.

Vérifier, en posant l'opération, que le taux d'avancement final de la réaction, τ_2 est égal à $1,25 \cdot 10^{-2}$.

IV. Conclusion : comparaison des résultats obtenus.

On vient d'étudier deux solutions d'acide éthanóique de concentrations différentes.

En justifiant à l'aide des résultats obtenus aux paragraphes II et III, répondre aux questions suivantes :

1. La constante d'équilibre K dépend-elle de la concentration initiale en acide éthanóique ?
2. Le taux d'avancement final d'une transformation chimique limitée dépend-il de l'état initial du système chimique ?
3. Un élève propose les deux affirmations suivantes. Préciser si elles sont justes ou fausses. Une justification est attendue.

Affirmation 1 : « Plus l'acide est dissocié et plus le taux d'avancement final est grand.

Affirmation 2 : « Plus la solution d'acide éthanóique est diluée, moins l'acide est dissocié ».

Chapitre 5 : Réactions acido-basiques

Exercice 1 Comparer le comportement d'acides en solution

On considère trois solutions aqueuses (1), (2) et (3) de même concentration apportée C , obtenues en dissolvant respectivement de l'acide chlorhydrique, de l'acide borique, H_3BO_3 et de l'acide méthanoïque.

Les mesures de pH des solutions donnent respectivement :

$$pH_1 = 2,3 ; pH_2 = 5,7 ; pH_3 = 3,1$$

1. Ecrire les équations des réactions avec l'eau des espèces chimiques considérées.
2. Classer les acides par force croissante.
3. Parmi les valeurs suivantes, attribuer, à chaque réaction, son taux d'avancement final puis le pK_A du couple acide/base mis en jeu.

$$\tau : 4,0 \cdot 10^{-4} ; 0,16 ; 1,0 ; pK_A : -6,3 ; 3,75 ; 9$$

4. En utilisant un tableau d'avancement, calculer C . On effectuera des calculs de vérification.

Exercice 2 Comparer le comportement de bases en solution

On considère trois solutions aqueuses (1), (2) et (3) de même concentration apportée C , de méthylamine, $CH_3NH_2(aq)$, d'ammoniac $NH_3(aq)$, et de méthanoate de sodium $HCO_2^-(aq) + Na^+(aq)$.

1. Ecrire les équations des réactions de ces diverses bases avec l'eau.
2. Classer ces bases par force croissante.
3. Attribuer à chaque réaction son taux d'avancement final puis à chaque solution son pH.

$$\tau : 1,6 \cdot 10^{-4} ; 6,7 \cdot 10^{-2} ; 0,33 ; PH : 10,3 ; 7,7 ; 11,0$$

4. En utilisant un tableau d'avancement, calculer C . On effectuera des calculs de vérification.
5. Calculer les constantes d'équilibre à $25^\circ C$, associées aux équations des réactions écrites à la question 1.

Données à $25^\circ C$:

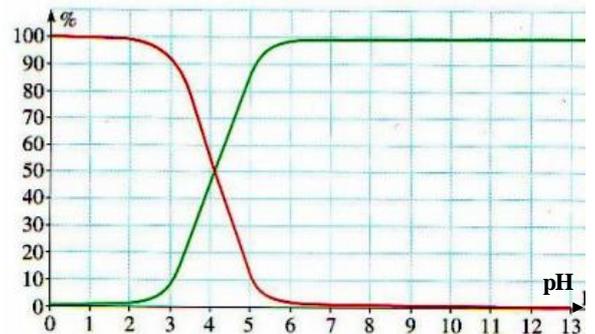
$$pK_A (CH_3NH_3^+(aq) / CH_3NH_2(aq)) = 10,7 ; pK_A (NH_4^+(aq) / NH_3(aq)) = 9,2 ; pK_A (HCO_2H (aq) / HCO_2^-(aq)) = 3,8$$
$$pK_e = 14,0.$$

Exercice 3 Utiliser un diagramme de distribution

On considère une solution aqueuse de bleu de bromophénol, indicateur coloré acido-basique de concentration molaire apportée $C = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$. La teinte de la forme acide $HInd$ est jaune et celle de la forme basique Ind^- est bleue violacée.

Une étude expérimentale a permis de tracer le diagramme de distribution des formes acide et basique en fonction du pH (cf figure ci-contre).

1. Déterminer, en justifiant, le pK_A du couple $HInd(aq)/Ind^-(aq)$.
2. Identifier, en justifiant, le graphe correspondant à la forme acide, puis à la forme basique.
3. Quelle est la teinte de l'indicateur coloré dans une solution dont le pH vaut 2, puis dans une solution dont le pH vaut 10 ?
4. Déterminer les concentrations molaires en acide et base conjugués lorsque le pH est égal à 3,5.



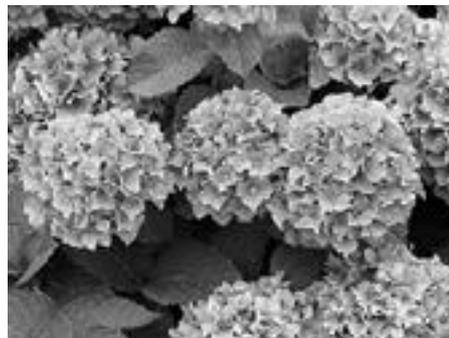
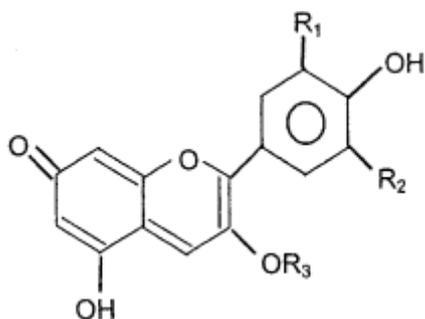
Exercice 4 pH du sang

L'un des couples régulateurs du pH du sang est le couple ion dihydrogénophosphate $H_2PO_4^-(aq)$ / ion hydrogénophosphate $HPO_4^{2-}(aq)$, de $pK_A = 6,82$ à $37^\circ C$. Le pH du sang reste voisin de 7,4.

1. Calculer le rapport $[H_2PO_4^-] / [HPO_4^{2-}]$ dans le sang.
2. Dans le sang considéré, $[HPO_4^{2-}] = 0,275 \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire $[H_2PO_4^-]$.
3. Une réaction produit $0,035 \text{ mol}$ d'acide lactique, $C_3H_6O_3$, par litre de sang. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide lactique et l'ion $HPO_4^{2-}(aq)$.
4. En supposant cette réaction totale, déterminer les concentrations molaires finales de $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} , puis vérifier que le pH du sang devient égal à 7,2.

Exercice 5 A quoi est due la couleur des hortensias ?

Certaines fleurs, comme celles des hortensias, possèdent des couleurs variées dues à des pigments naturels. Les couleurs rouge, mauve, violette et bleue viennent de la présence d'anthocyanines dans les pétales. La couleur violette est due à la molécule suivante que l'on notera HA dans la suite de l'exercice.



1. Introduction

HA peut appartenir à deux couples H_2A^+ / HA de $pK_{A1} = 4,3$ et HA / A^- de $pK_{A2} = 7$

L'espèce H_2A^+ est rouge, l'espèce HA est violette et l'espèce A^- est bleue.

On rappelle que $pK_e = 14$.

- 1.1. Donner la définition d'un acide selon Brønsted.
- 1.2. Préciser dans chacun des 2 couples la forme acide et la forme basique.

2. Comportement de HA en tant qu'acide

- 2.1. Écrire l'équation de la réaction de HA en tant qu'acide avec l'eau.
- 2.2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction. Comment appelle-t-on cette constante ? Donner sa valeur.

Le pH d'une solution contenant HA est de 10.

- 2.3. À partir de l'expression de K , évaluer littéralement, puis calculer le rapport $\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}$
- 2.4. En déduire l'espèce prédominante. Conclure sur la couleur de la solution.

3. Comportement de HA en tant que base

- 3.1. Écrire l'équation de la réaction de HA en tant que base avec l'eau.
- 3.2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K' de cette réaction. Quelle est la relation entre K_{A1} et K' ? Calculer K' .

4. Conclusion : couleur des hortensias

- 4.1. Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces H_2A^+ , HA et A^- suivant les valeurs du pH.
- 4.2. Pourquoi les fleurs d'hortensias peuvent-elles changer de couleur suivant la nature du sol ?

Exercices chapitre 6 : titrages acidobasiques

Exercice 1 Réactions acidobasiques

1. Identification d'un indicateur coloré.

On dispose d'un flacon d'indicateur coloré avec comme seule indication sa concentration : $C_0 = 2,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

On mesure son pH: 4,18.

Le couple acide/base présent dans cet indicateur coloré sera noté HInd/Ind^- .

La solution d'indicateur coloré a été préparée à partir de la forme acide de l'indicateur : HInd .

Question préliminaire : écrire l'équation de la réaction entre $\text{HInd}(\text{aq})$ et l'eau.

1.1 En considérant un volume $V = 100 \text{ mL}$ de solution d'indicateur, déterminer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide HInd avec l'eau. Cet acide est-il totalement dissocié dans l'eau ? Justifier votre réponse.

1.2 Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K_A associée à la réaction de l'acide $\text{HInd}(\text{aq})$ sur l'eau.

1.3 Montrer à partir du calcul des concentrations à l'équilibre que la constante d'acidité du couple $\text{HInd}(\text{aq})/\text{Ind}^-(\text{aq})$ vaut $K_A = 1,9 \cdot 10^{-5}$.

Sachant que $\text{p}K_A = -\log K_A$, calculer le $\text{p}K_A$ du couple $\text{HInd}(\text{aq})/\text{Ind}^-(\text{aq})$ et identifier l'indicateur à l'aide des données du tableau suivant :

Indicateur	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique	$\text{p}K_A$
Hélianthine	Jaune orangé	3,1 – 4,4	rouge	3,7
Vert de Bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu	4,7
Bleu de Bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu	7,0
Phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10,0	fuschia	9,4

2. Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée.

Dans le laboratoire d'un lycée, on dispose d'un flacon d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée où est notée sur l'étiquette l'indication suivante : *33% minimum en masse d'acide chlorhydrique*.

On appellera cette solution S_0 .

On veut connaître la concentration molaire C_0 de cette solution.

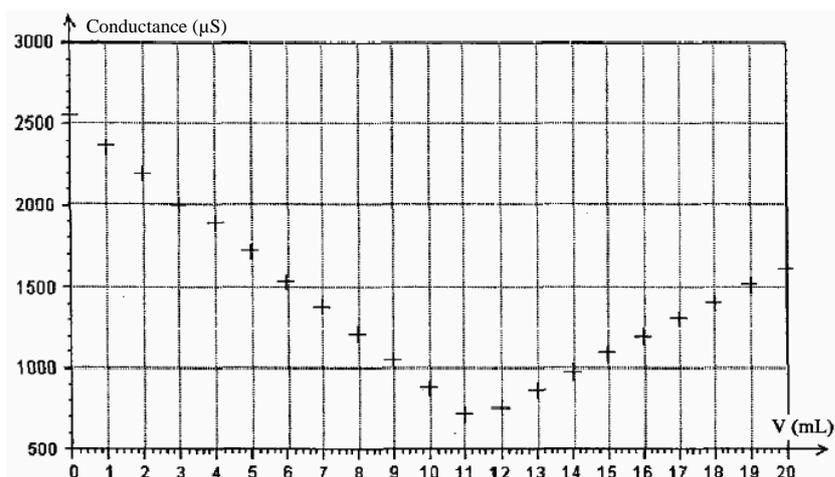
Première étape :

On dilue 1000 fois la solution S_0 . On obtient alors une solution S_1 de concentration C_1 .

Deuxième étape :

On prélève précisément un volume $V_1 = 100,0 \text{ mL}$ de solution S_1 .

On dose par conductimétrie la solution S_1 par une solution titrante d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La représentation graphique de la conductance de la solution en fonction du volume V de solution titrante versé est donnée ci-après.



2.1 On ajoute la solution d'hydroxyde de sodium pour doser la solution S_1 . Écrire l'équation de la réaction acido-basique. On suppose que l'acide chlorhydrique donne avec l'eau une réaction totale, de même que la dissolution dans l'eau de l'hydroxyde de sodium.

2.2 Déterminer graphiquement, sur le graphique, le volume versé V_E à l'équivalence.

2.3 A l'équivalence, justifier la relation existant entre C_1 , C_B , V_E et V_1 puis calculer la concentration molaire C_1 de la solution d'acide chlorhydrique diluée S_1 .

2.4 En déduire la concentration molaire C_0 de la solution d'acide chlorhydrique concentrée S_0 .

2.5 Calculer la masse m_0 d'acide chlorhydrique HCl dissous dans un litre de solution. On donne la masse molaire de l'acide chlorhydrique $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

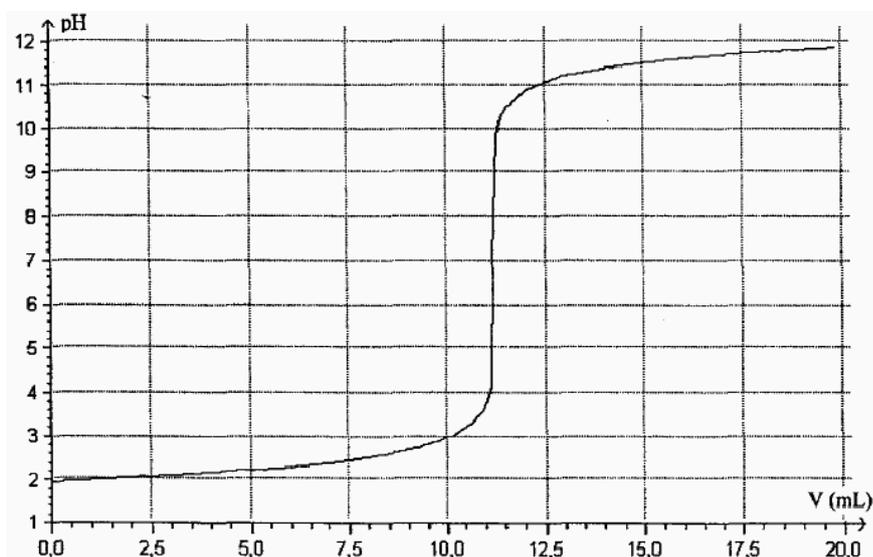
La solution S_0 a une masse volumique $\rho_0 = 1160 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Le pourcentage massique de la solution S_0 représente la masse d'acide chlorhydrique dissous dans 100 g de solution.

2.6 Quelle est la masse m d'un litre de solution S_0 ?

2.7 Calculer le pourcentage massique de la solution S_0 . L'indication de l'étiquette du flacon de solution d'acide chlorhydrique concentrée est-elle correcte ?

Une simulation du dosage par suivi pH-métrique de la solution S_1 est donnée ci-dessous :



2.8 Sur le document n°2, indiquer la zone de virage de l'indicateur identifié à la question 1.3. En utilisant cet indicateur pour le dosage de la solution S_1 , décrire le changement de couleur observé.

2.9 Dans la liste donnée à la question 1.3, y-a-t-il un indicateur coloré mieux adapté pour repérer l'équivalence du dosage ? Justifiez votre réponse.

Exercice 2 Les indicateurs colorés naturels : de la cuisine à la chimie

La première utilisation d'un indicateur coloré pour les titrages acido-basiques remonte à 1767 par W. Lewis. Il employait un extrait de tournesol (...).

On utilisait à l'époque des extraits de plantes qui changent de couleur avec l'acidité du milieu (...).

On peut en citer quelques-uns parmi les plus connus et les meilleurs :

- l'artichaut (...)
- la betterave rouge (...)
- le chou rouge, de loin l'extrait le plus intéressant car sa couleur change nettement suivant la valeur du pH :

pH	0-3	4-6	7-8	9-12	13-14
couleur	rouge	violet	bleu	vert	jaune

d'après Chimie des couleurs et des odeurs

1. Des indicateurs colorés en cuisine.

Le chou rouge est un légume riche en fibres et en vitamines, qui se consomme aussi bien en salade que cuit. Mais la cuisson du chou rouge peut réserver des surprises: chou rouge et eau de cuisson deviennent rapidement bleus. Pour rendre au chou sa couleur violette, on peut ajouter un filet de citron ou du vinaigre.

Après avoir égoutté le chou, une autre modification de couleur peut surprendre le cuisinier: versée dans un évier contenant un détergent, l'eau de cuisson devient verte.

En utilisant les textes ci-dessus

1.1. Donner la propriété essentielle d'un indicateur coloré acido basique.

1.2. Préciser le caractère acide ou basique du vinaigre et du détergent.

2. Des indicateurs colorés pour les titrages.

De nos jours, les indicateurs colorés sont toujours largement utilisés pour les titrages. La pH-métrie est une autre technique de titrage acido-basique qui permet en outre de choisir convenablement un indicateur coloré acido-basique pour ces mêmes titrages.

Dans la suite de l'exercice, on s'intéresse au titrage de l'acide éthanóique de formule $\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H}$ (noté par la suite HA) contenu dans un vinaigre commercial incolore.

La base conjuguée de cet acide sera notée A^- .

2.1. Dilution du vinaigre.

Le vinaigre commercial étant trop concentré pour être titré par la solution d'hydroxyde de sodium disponible au laboratoire, on le dilue dix fois. On dispose pour cela de la verrerie suivante :

Éprouvettes :	5 mL	10 mL	25 mL	50 mL	100 mL
Pipettes jaugées :	1,0 mL	5,0 mL	10,0 mL	20,0 mL	
Fioles jaugées :	150,0 mL	200,0 mL	250,0 mL	500,0 mL	

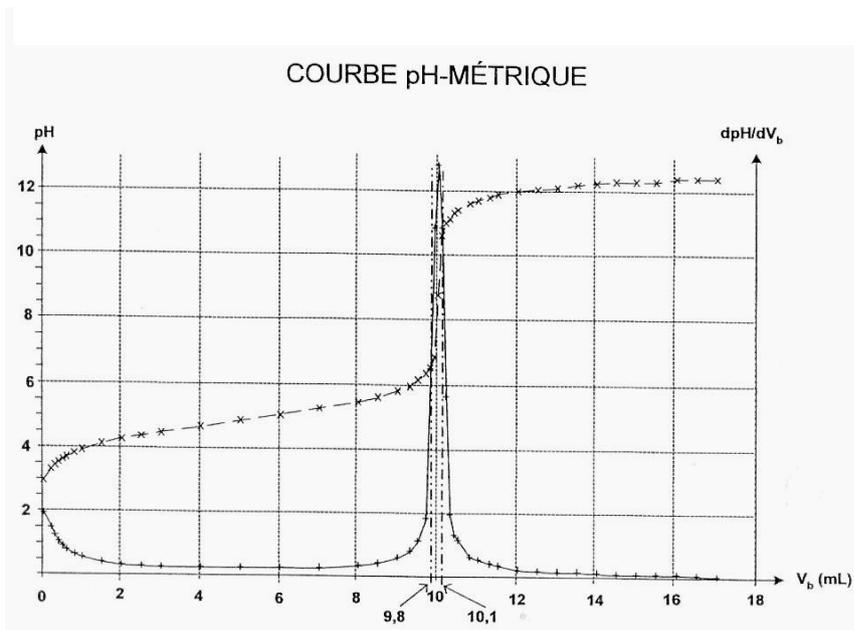
Choisir dans cette liste la verrerie la plus appropriée pour effectuer la dilution. Justifier.

2.2. Réaction de titrage.

On titre un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de la solution diluée de vinaigre par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration molaire en soluté apporté $c_B = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

On ajoute un volume $V_{\text{eau}} = 60 \text{ mL}$ afin d'immerger les électrodes du pH-mètre après agitation.

Le suivi pH-métrique de la transformation permet de construire la courbe ci-après.



Cette partie a pour but de vérifier que la transformation associée à la réaction de titrage est totale.

Pour cela, on déterminera son taux d'avancement final pour un volume $V_B = 6,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé.

Donnée : produit ionique de l'eau à 25°C $K_e = 10^{-14}$

2.2.1. Écrire l'équation associée à la réaction de titrage.

2.2.2. Pour $V_B = 6,0 \text{ mL}$, déterminer le réactif limitant.

2.2.3. Pour $V_B = 6,0 \text{ mL}$, déterminer l'avancement maximal x_{max} . On pourra s'aider d'un tableau d'avancement.

2.2.4. Après avoir relevé la valeur du pH du mélange obtenu, déterminer la quantité de matière d'ions hydroxyde restante après la transformation (n_{HO^-})_f dans le volume total de mélange réactionnel.

2.2.5. Déterminer le taux d'avancement final et conclure.

2.3. Détermination par titrage de la concentration molaire en acide éthanóique apporté du vinaigre.

- 2.3.1. Déterminer graphiquement sur l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence. Préciser la démarche utilisée.
- 2.3.2. Déterminer la valeur de la concentration molaire en acide éthanóique apporté c_A dans le vinaigre dilué et en déduire la valeur de la concentration molaire en acide éthanóique apporté c_0 du vinaigre commercial.

2.4. Retour historique ...

On souhaite réaliser un titrage colorimétrique de l'acide éthanóique contenu dans le vinaigre dilué avec un des deux extraits naturels (artichaut et betterave rouge) utilisés au dix huitième siècle.

Pour chaque indicateur coloré, on considère que les teintes sont dues à la prédominance d'une espèce chimique, notée HA_{ind} pour sa forme acide et A^-_{ind} pour sa forme basique. Le pK_A des couples HA_{ind}/A^-_{ind} sera noté pK_i .

On donne les valeurs des pK_i à 25°C :

- artichaut: $(pK_i)_1 = 7,5$
- betterave rouge: $(pK_i)_2 = 11,5$

	Artichaut	Betterave
pK_i	7,5	11,5
Teinte pour HA_{ind} dominant	incolore	rouge
Teinte pour A^-_{ind} dominant	jaune	jaune

- 2.4.1. En utilisant l'expression de la constante d'acidité K_i , montrer que la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{[A^-_{ind}]_{\text{éq}}}{[HA_{ind}]_{\text{éq}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_i}$$

On s'interroge sur les couleurs que prendrait le mélange réactionnel lors du titrage colorimétrique de l'acide éthanóique en présence d'une petite quantité de l'un ou l'autre de ces extraits naturels.

- 2.4.2. La courbe pH-métrique montre que, pour $V_B = 9,8$ mL, le pH de la solution est voisin de 6,5 et que, pour $V_B = 10,1$ mL, il est voisin de 10,5.

Pour chaque extrait naturel et pour chacun de ces deux volumes V_B , déterminer la valeur du

rapport $\frac{[A^-_{ind}]_{\text{éq}}}{[HA_{ind}]_{\text{éq}}}$ puis compléter la ligne correspondante du tableau ci-après :

	Artichaut		Betterave	
	$V_B = 9,8$ mL	$V_B = 10,1$ mL	$V_B = 9,8$ mL	$V_B = 10,1$ mL
$\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$				
Couleur				

- 2.4.3. En déduire les couleurs observées dans chaque cas. Compléter la ligne correspondante du tableau.
- 2.4.4. Conclure sur l'indicateur coloré le plus adapté pour ce titrage.
- 2.4.5. Pourquoi faut-il choisir un vinaigre incolore pour ce type de titrage ?

Corrigé de l'exercice 1 : l'acide lactique

1. Calcul de C

- ◆ masse m_o du volume V_o : $m_o = \mu \cdot V_o$
- ◆ masse initiale m_i (AH) d'acide lactique apportée contenue dans V_o : m_i (AH) = $P \cdot m_o = P \cdot \mu \cdot V_o$
- ◆ quantité de matière initiale n_i (AH) d'acide lactique apportée contenue dans V_o :

$$n_i \text{ (AH)} = m_i \text{ (AH)} / M \text{ (AH)} = P \cdot \mu \cdot V_o / M \text{ (AH)}$$

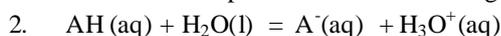
- ◆ Concentration C en acide lactique apportée : $C = n_i \text{ (AH)} / V = P \cdot \mu \cdot V_o / (M \text{ (AH)} \cdot V)$

Application numérique : $M \text{ (AH)} = 3 \times 12,0 + 6,0 + 3 \times 16 = 90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$C = 0,85 \times 1,20 \cdot 10^3 \times 5,0 \cdot 10^{-3} / (90 \times 1,00) = 0,057 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2 chiffres significatifs arrondi de 0,0566666666...)

$$C = 0,057 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Remarque importante sur les chiffres significatifs (C.S) : pour calculer C , on peut calculer successivement m_o , $m_i \text{ (AH)} = P \cdot m_o$, $n_i \text{ (AH)} = m_i \text{ (AH)} / M \text{ (AH)}$ et enfin $C = n_i \text{ (AH)} / V$: les résultats intermédiaires doivent alors être énoncés avec le nombre approprié de C.S, mais dans chaque calcul la valeur de la grandeur obtenue au calcul précédent ne doit pas être arrondie (on doit garder tous les chiffres de la calculatrice dans l'application numérique). Essayer cette méthode et comparer au résultat obtenu par un calcul littéral global.



3.1. Le taux d'avancement final est par définition la quantité $\tau = x_f / x_{\text{max}}$ où x_f est l'avancement final et x_{max} est l'avancement maximal, c'est à dire l'avancement de la réaction si elle était totale.

Dresser, à titre d'entraînement le tableau d'avancement attaché à la réaction pour pouvoir calculer x_f et x_{max} .

- ◆ Expression de x_f : $x_f = n_f \text{ (H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V_I$
- ◆ Expression de x_{max} : x_{max} est obtenu en annulant l'expression de la quantité de matière du réactif limitant, qui est ici l'acide lactique AH (le solvant H_2O étant par définition en excès ; donc $n_i \text{ (AH)} - x_{\text{max}} = 0$, soit :
 $x_{\text{max}} = n_i \text{ (AH)} = C \cdot V_I$

D'où l'expression du taux d'avancement final :

$$\tau = ([\text{H}_3\text{O}^+] \cdot V_I) / (C \cdot V_I) = [\text{H}_3\text{O}^+] / C$$

Le taux d'avancement final ne dépend donc pas de V_I .

3.2. Valeur de τ

$$\tau = [\text{H}_3\text{O}^+] / C = 10^{-\text{pH}} / C$$

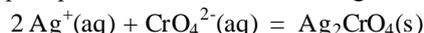
Application numérique: $\text{pH} = 2,6$

$$\tau = 10^{-2,6} / 0,0566666666 = 0,044 \text{ (2 C.S)}$$

L'avancement étant inférieur à 1, **la réaction n'est pas totale**. Elle est limitée. Seulement 4,4 % des molécules d'acide lactique réagissent avec l'eau.

Correction de l'exercice 2 : chromate d'argent

1. L'équation de la réaction de précipitation du chromate d'argent s'écrit :



$$n_i \text{ (Ag}^+) = C_B \cdot V_B = 4,00 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol (2 C.S)} ; n_i \text{ (Ag}^+) = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_i \text{ (CrO}_4^{2-}) = C_A \cdot V_A = 2,00 \cdot 10^{-2} \times 50 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol (2 C.S)} ; n_i \text{ (CrO}_4^{2-}) = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On constate que $n_i \text{ (Ag}^+) = 2 n_i \text{ (CrO}_4^{2-})$: **le mélange est stoechiométrique**

2. Calcul de l'avancement maximal

Dresser le tableau d'avancement maximal de la réaction.

Pour calculer l'avancement maximal x_{max} de la réaction, il faut annuler la quantité de matière de réactif limitant. Le mélange étant stoechiométrique on peut obtenir x_{max} en annulant la quantité de matière d'un des deux réactifs. On peut alors utiliser l'une des deux équations :

$$n_i \text{ (Ag}^+) - 2 x_{\text{max}} = 0 \text{ ou bien } n_i \text{ (CrO}_4^{2-}) - x_{\text{max}} = 0$$

D'où, par exemple, en utilisant la première équation : $x_{\text{max}} = n_i \text{ (Ag}^+) / 2 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$. $x_{\text{max}} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

La deuxième équation conduit bien entendu au même résultat.

3. Détermination du taux d'avancement final.

$\tau = x_f / x_{\text{max}}$. On a calculer x_{max} à la question précédente. Calculons x_f .

D'après la tableau d'avancement (à construire absolument), on a : $x_f = n_f(\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})) = m/M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$.

Application numérique : $x_f = 0,21 / (2 \times 107,9 + 52,0 + 4 \times 16,0) \approx 6,3 \cdot 10^{-4}$ mol. (avec deux chiffres significatifs).

D'où : $\tau = 6,3 \cdot 10^{-4} / (1,0 \cdot 10^{-3}) \approx 0,63$

$$\tau \approx 0,63$$

Conclusion : la transformation n'est pas totale : elle est limitée ($\tau < 1$)

4. Espèces chimiques présentes dans l'état final : $\text{Ag}^+(\text{aq})$, $\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$; $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$; $\text{K}^+(\text{aq})$; $\text{NO}_3^-(\text{aq})$.

En utilisant le tableau d'avancement, on a :

$n_f(\text{Ag}^+) = n_i(\text{Ag}^+) - 2x_f = 2,0 \cdot 10^{-3} - 2 \times 6,3 \cdot 10^{-4} = 2,0 \cdot 10^{-3} - 1,26 \cdot 10^{-3} = 0,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ (règle des décimales lors d'une soustraction : on garde le nombre de décimales de la donnée numérique qui en comporte le moins, ici une seule décimale ; en bref un C.S à garder au bout du compte).

$n_f(\text{CrO}_4^{2-}) = n_i(\text{CrO}_4^{2-}) - x_f = 1,0 \cdot 10^{-3} - 6,3 \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ (règle des décimales)

$n_f(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = x_f = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$

Les ions $\text{K}^+(\text{aq})$ et $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ étant spectateurs, leurs quantités finales sont égales à leurs quantités initiales

Dans le volume V_A de solution ($2 \text{K}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$), la quantité de matière de $\text{K}^+(\text{aq})$ est deux fois plus grande que $n_i(\text{CrO}_4^{2-})$ pour respecter l'électroneutralité de la solution. Donc

$n_f(\text{K}^+) = n_i(\text{K}^+) = 2 n_i(\text{CrO}_4^{2-}) = 2,0 ; 10^{-3} \text{ mol}$.

Dans le volume V_B de solution ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$), la quantité de matière de $\text{NO}_3^-(\text{aq})$, est égale à $n_i(\text{Ag}^+)$ pour respecter l'électroneutralité de la solution. Donc

$n_f(\text{NO}_3^-) = n_i(\text{NO}_3^-) = n_i(\text{Ag}^+) = 2,0 ; 10^{-3} \text{ mol}$.

Bilan :

$n_f(\text{Ag}) = 7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n_f(\text{CrO}_4^{2-}) = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n_f(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$; $n_f(\text{K}^+) = 2,0 ; 10^{-3} \text{ mol}$; $n_f(\text{NO}_3^-) = 2,0 ; 10^{-3} \text{ mol}$

Correction de l'exercice 3 : Totale ou non totale ?

1. $C = n_i(\text{HCl}(\text{g})) / V_{\text{solution}} = (V(\text{HCl}(\text{g})) / V_m) / V_{\text{solution}} = V(\text{HCl}(\text{g})) / (V_m \cdot V_{\text{solution}})$

Application numérique : $C = 0,20 / (24 \times 0,2500) \approx 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2 C.S.); $C \approx 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2. On mesure le pH de la solution. On lit 1,5 à 0,1 unité de pH près.

2.1. $\text{HCl}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

2.2. Détermination du taux d'avancement final

♦ Calcul de x_f : en se basant sur le tableau d'avancement attaché à la réaction, on a :

$x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f V_{\text{solution}}$

♦ Calcul de x_{max} : on annule la quantité de réactif limitant $\text{HCl}(\text{g})$: $x_{\text{max}} = n_i(\text{HCl}(\text{g})) = C \cdot V_{\text{solution}}$

Donc : $\tau = x_f / x_{\text{max}} = [\text{H}_3\text{O}^+]_f V_{\text{solution}} / (C \cdot V_{\text{solution}}) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f / C = 10^{-\text{pH}} / C$

$$\tau = 10^{-\text{pH}} / C$$

L'expression n'est pas apprendre par cœur, mais à savoir retrouver facilement.

Application numérique : $\tau = 10^{-1,5} / (3,3 \cdot 10^{-2}) \approx 0,96$

On peut répondre que τ est très voisin de 1 (écart relatif de 4%) et conclure que la réaction peut être considérée comme totale, ce qui est une réponse acceptable.

Si l'on veut être plus rigoureux, il faut utiliser le fait que la mesure du pH est faite à 0,1 unité de pH près. Pour cela on commence par donner un encadrement du pH compte tenu de l'incertitude sur la mesure du pH :

$$1,4 \leq \text{pH} \leq 1,6$$

On en déduit un encadrement du taux d'avancement final (cf correction du TP de chimie N°3) :

$$10^{-1,6} / (3,3 \cdot 10^{-2}) \leq \tau \leq 10^{-1,4} / (3,3 \cdot 10^{-2})$$

$$\text{Soit : } 0,76 \leq \tau \leq 1,2$$

Conclusion : L'encadrement du taux d'avancement final contient la valeur 1, correspondant à une réaction totale) et comme d'autre part, la valeur expérimentale de τ est très voisine de 1, à 4% près, on peut considérer la réaction comme totale.

3. Pour décrire le mode opératoire, il faut calculer le volume V de solution S à prélever pour préparer une solution de concentration C_I . Pour cela, on applique le principe de la conservation de la quantité de matière au cours d'une dilution : $n(\text{HCl dissous})$ dans le volume $V = n(\text{HCl dissous})$ dans le volume V_I

$n(\text{HCl dissous})$ dans le volume $V = C \cdot V$; $n(\text{HCl dissous})$ dans le volume $V_I = C_I \cdot V_I$

Donc $C \cdot V = C_I \cdot V_I$ (on doit toujours justifier succinctement cette égalité)

Donc le volume de S à prélever est : $V = C_I \cdot V_I / C$. D'où : $V = 1,0 \cdot 10^{-3} \times 100 / 3,3 \cdot 10^{-2} \approx 3,0 \text{ mL}$

$$V = 3,0 \text{ mL}$$

D'où le mode opératoire (ou protocole expérimental) :

- ◆ Prélever 3,0mL de solution S avec une pipette graduée (de 5,0mL par exemple) munie d'un pipeteur ou d'une poire aspirante (ou propipette) ;
- ◆ Verser ce volume dans une fiole jaugée de 100,0 mL ;
- ◆ Ajouter de l'eau distillée jusqu'au trois-quarts ;
- ◆ Agiter et compléter à 100,0 mL jusqu'au trait de jauge à l'aide d'un compte-gouttes.

La solution S_I est prête à l'emploi.

3.2. La réaction entre HCl(g) et $\text{H}_2\text{O(l)}$ étant totale (cf question 2.2), on a :

$n_f(\text{H}_3\text{O}^+)$ dans $S_I = x_f = x_{\max} = n_i(\text{HCl dissous}) = C_I V_I$. Donc :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) / V_I = C_I$$

Donc :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log C_I = -\log (1,0 \cdot 10^{-3}) = 3,0$$

$$\text{pH} = 3,0$$

4.1. $\text{CH}_3\text{COOH(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

4.2. De la même façon qu'à la question 2.2, on peut démontrer (s'entraîner à le refaire) :

$$\tau = 10^{-\text{pH}} / C$$

Application numérique : $\tau = 10^{-3,9} / (1,0 \cdot 10^{-3}) \approx 0,13$. $\tau \approx 0,13$

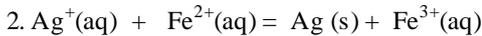
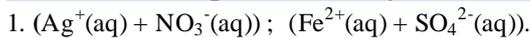
Seulement 13 % des molécules d'acide éthanóique ont réagi avec l'eau : la transformation est limitée

4.3. $\text{pH}(S_1) (= 1,5) < \text{pH}(S_2) (= 3,9)$; cela signifie qu'à concentration égale en soluté apportée $[\text{H}_3\text{O}^+]_f(S_1) > [\text{H}_3\text{O}^+]_f(S_2)$, ce qui signifie également que le pourcentage de molécules de HCl(g) qui réagissent avec l'eau est plus grand que le pourcentage de molécules de $\text{CH}_3\text{COOH(aq)}$ qui réagissent avec l'eau, ce qui implique que $\alpha(S_1) > \alpha(S_2)$.

Correction

Chapitre 4 : Quotient de réaction ; constante d'équilibre

Exercice 1 Equilibre d'oxydoréduction



3. $[\text{Fe}^{2+}]_i = [\text{Ag}^+]_i = C_1 \cdot V_1 / (V_1 + V_2) = C_2 \cdot V_2 / (V_1 + V_2) = 1,00 \cdot 10^{-1} \times 10,0 / 20,0 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (il est inutile de convertir les volumes en L car nous avons un rapport de volume). $Q_{r,i} = [\text{Fe}^{3+}]_i / ([\text{Fe}^{2+}]_i \cdot [\text{Ag}^+]_i) : \text{Ag}(\text{s})$ ne figure pas, car étant à l'état solide, sa concentration est remplacée par 1. Or $[\text{Fe}^{3+}]_i = 0 \text{ mol.L}^{-1}$. Donc $Q_{r,i} = 0$

4.

Equation chimique	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	+	$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	=	$\text{Ag}(\text{s})$	+	$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
Etat initial	$C_1 \cdot V_1$		$C_2 \cdot V_2$		0		0
Etat intermédiaire	$C_1 \cdot V_1 - x$		$C_2 \cdot V_2 - x$		x		x
Etat final	$C_1 \cdot V_1 - x_f$		$C_2 \cdot V_2 - x_f$		x_f		x_f
Etat final théorique	$C_1 \cdot V_1 - x_{max}$		$C_2 \cdot V_2 - x_{max}$		x_{max}		x_{max}

Calcul de l'avancement maximal

On a $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 = 1,00 \cdot 10^{-1} \cdot 10,0 \cdot 10^{-3} = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$: le mélange est donc stoechiométrique. L'avancement maximal est donc donné par l'équation : $C_1 \cdot V_1 - x_{max} = 0$ qui traduit que l'un des deux réactifs $\text{Ag}^+(\text{aq})$ ou $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ disparaît complètement si la réaction est totale. Donc : $x_{max} = C_1 \cdot V_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

5. On veut vérifier s'il reste des ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$ dans le mélange à l'équilibre, car l'ajout des ions $\text{Cl}^-(\text{aq})$ apportés par la solution aqueuse d'acide chlorhydrique ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$) ferait apparaître si c'était le cas, un précipité blanc de chlorure d'argent $\text{AgCl}(\text{s})$ qui noircit à la lumière.

A l'issue de ce test, on peut formuler l'hypothèse **que la réaction est limitée** : en effet, les proportions initiales des réactifs $\text{Ag}^+(\text{aq})$ et $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ étant stoechiométriques, l'apparition d'un précipité blanc qui noircit à la lumière, laisse supposer qu'à l'équilibre il reste dans le mélange, des ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$ qui auraient complètement disparu si la réaction avait été totale.

6. À l'équilibre, les concentrations sont les suivantes : $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} = 1,76 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = 3,24 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

6.1. Oui, car il reste bien des ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$ à l'équilibre car $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \neq 0 \text{ mol.L}^{-1}$.

6.2. $Q_{r,\text{éq}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}} / ([\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{Ag}^+]_{\text{éq}})$

6.3. $K = Q_{r,\text{éq}} = 1,76 \cdot 10^{-2} / (3,24 \cdot 10^{-2})^2 = 16,8$.

6.4. Calcul du taux d'avancement final

Calcul de x_f : d'après le tableau d'avancement $C_1 \cdot V_1 - x_f = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot (V_1 + V_2)$.

Donc : $x_f = C_1 \cdot V_1 - [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot (V_1 + V_2) = x_{max} - [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot (V_1 + V_2) = 1,00 \cdot 10^{-3} - 3,24 \cdot 10^{-2} \cdot 20,0 \cdot 10^{-3} = 3,52 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

D'où le taux d'avancement final : $\tau = x_f / x_{max} = 3,52 \cdot 10^{-4} / (1,00 \cdot 10^{-3}) = 0,352$.

La taux d'avancement final est bien inférieur à 1, ce qui confirme à nouveau le caractère limité de la transformation.

6.5. D'après le tableau d'avancement, on a $n(\text{Ag}(\text{s}))_{\text{éq}} = x_f$.

Donc : $m(\text{Ag}(\text{s}))_{\text{éq}} = x_f \cdot M(\text{Ag}) = 3,52 \cdot 10^{-4} \cdot 107,9 = 38,0 \cdot 10^{-3} \text{ g} = 38,0 \text{ mg}$. $m(\text{Ag}(\text{s}))_{\text{éq}} = 38,0 \text{ mg}$

Exercice 2 Solubilité

1. $\text{AgCl}(\text{s})$ et $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$.



3. Relation entre concentrations en ions chlorure et en ions argent dans S_1

Etat	Avancement	$\text{AgCl}(\text{s})$	=	$\text{Ag}^+(\text{aq})$	+	$\text{Cl}^-(\text{aq})$
initial	$x = 0$	$n_i(\text{AgCl})$		0		0
final	x_f	$n_i(\text{AgCl}) - x_f$		x_f		x_f

On voit immédiatement qu'à l'état final les quantités de matière de $\text{Ag}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$ sont égales. Il en est donc de même des concentrations : $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}$

Relation entre concentrations en ions chlorure et en ions chromate dans S_2

Etat	Avancement	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$	=	$2 \text{Ag}^+(\text{aq})$	+	$\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$
initial	$x' = 0$	$n_i(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$		0		0
final	x'_f	$n_i(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) - x'_f$		$2 x'_f$		x'_f

On voit immédiatement qu'à l'état final, on a : $n_f(\text{Ag}^+) = 2 x'_f$ et $n_f(\text{CrO}_4^{2-}) = x'_f$. On en déduit : $n_f(\text{Ag}^+) = 2 n_f(\text{CrO}_4^{2-})$

Il en est donc de même des concentrations à l'équilibre.

$$[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = 2 [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{éq}}$$

4. Concentrations en ions chlorure et en ions argent dans S_1 .

La constante d'équilibre associée à la réaction de dissolution dans l'eau a pour expression :

$$K_1 = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} \text{ avec } [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}$$

On en déduit : $K_1 = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2$. Ce qui donne : $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = (K_1)^{1/2} = (1,8 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = \mathbf{1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$$

Concentrations en ions chromate et en ions argent dans S_2 .

La constante d'équilibre associée à la réaction de dissolution dans l'eau a pour expression :

$$K_2 = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}}^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{éq}} \text{ avec } [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = 2[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{éq}}$$

On en déduit :

$$K_2 = 4 [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{éq}}^3$$

Il vient alors : $[\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{éq}} = (K_2 / 4)^{1/3} = (1,0 \cdot 10^{-12} / 4)^{1/3} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = 2 \times 6,3 \cdot 10^{-5} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = \mathbf{1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}} \text{ et } [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{éq}} = \mathbf{6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}}$$

5. Solubilité du chlorure d'argent à 25°C

En utilisant le premier tableau d'avancement, on en déduit que la quantité de matière maximale de chlorure d'argent dissoute dans un volume $V = 1,0 \text{ L}$ d'eau est $x_f = [\text{Ag}^+]_{\text{éq}} \cdot V = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$. On en déduit la masse maximale m_1 de chlorure d'argent dissoute dans 1,0 L d'eau : $m_1 = x_f \times M(\text{AgCl}) = 1,3 \cdot 10^{-5} \times 143,4 = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ g}$. La solubilité est donc :

$$s_1 = \mathbf{1,9 \text{ mg.L}^{-1}}$$

Solubilité du chromate d'argent à 25°C

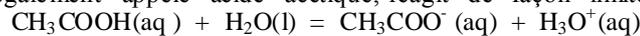
En utilisant le premier tableau d'avancement, on en déduit que la quantité de matière maximale de chromate d'argent dissoute dans un volume $V = 1,0 \text{ L}$ d'eau est $x'_f = [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{éq}} \cdot V = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$. On en déduit la masse maximale m_2 de chromate d'argent dissoute dans 1,0 L d'eau : $m_2 = x'_f \times M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 6,3 \cdot 10^{-5} \times 331,8 = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ g}$. La solubilité est donc :

$$s_1 = \mathbf{21 \text{ mg.L}^{-1}}$$

Exercice 3 Détermination d'une constante d'équilibre par deux méthodes

I. La transformation chimique étudiée

L'acide éthanoïque CH_3COOH également appelé acide acétique, réagit de façon limitée avec l'eau selon l'équation chimique :



- Selon Brönsted, un acide est une espèce chimique capable de céder un proton.
- les couples acide/base mis en jeu sont : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$ et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$3. \quad K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{éq}}}$$

II. Etude pH-métrique

- $n_1 = C_1 \cdot V_1 = 2,7 \cdot 10^{-3} \times 100 \cdot 10^{-3} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. $n_1 = \mathbf{2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$
-

Etat	Avancement	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$	+	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	=	$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	+	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
initial	$x = 0$	n_1		excès		0		0
Etat final expérimental d'équilibre	x_f	$n_1 - x_f$		excès		x_f		x_f
Etat final théorique	x_{max}	$n_1 - x_{\text{max}}$		excès		x_{max}		x_{max}

Dans l'état final théorique pour lequel la réaction est totale, le réactif limitant CH_3COOH doit avoir totalement disparu. On a donc $n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0$. Soit : $n_1 - x_{\text{max}} = 0$. D'où $x_{\text{max}} = n_1 = \mathbf{2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}$

$$3. \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_f = 10^{\text{pH}} = 10^{-3,70} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \mathbf{2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$$

L'expression de avancement final $x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \times V_1 = 2,0 \cdot 10^{-4} \times 100 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.
 $x_f = \mathbf{2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}$

$$4. \quad \tau_1 = x_f / x_{\text{max}} \quad \tau_1 = 2,0 \cdot 10^{-5} / 2,7 \cdot 10^{-4} = 0,74 \cdot 10^{-1} \text{ (cf tableau de valeurs utiles)}. \quad \tau_1 = \mathbf{7,4 \cdot 10^{-2}}$$

Le taux d'avancement finale n'est pas totale puisque τ_1 est strictement inférieur à 1.

$$5.a. \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = n_f(\text{CH}_3\text{COO}^-) / V_1 = x_f / V_1 = [\text{H}_3\text{O}^+]_f = \mathbf{2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}}$$

$$5.b. \quad [\text{CH}_3\text{COOH}]_f = n_f(\text{CH}_3\text{COOH}) / V_1 = (n_1 - x_f) / V_1$$

Numériquement : $[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = (2,7 \cdot 10^{-4} - 2,0 \cdot 10^{-5}) / (100 \cdot 10^{-3}) = 25 \cdot 10^{-5} / 1,00 \cdot 10^1 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_f = \mathbf{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}}$$

6. $K_1 = (2,0 \cdot 10^{-4})^2 / 2,5 \cdot 10^{-3} = (4/2,5) \cdot 10^{-5} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ (d'après le tableau de valeurs utiles). $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$ ce qui est bien la valeur donnée dans le texte.

III. Etude conductimétrique

1. Les espèces ioniques présentes dans cette solution sont celles produites par la réaction dont l'équation a été donnée (on néglige toutes les autres réactions chimiques): ce sont **donc les ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ et les ions $\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$** . Les quantités de matières de ces ions à l'équilibre sont égales à x_f , avancement final de la réaction. Il en résulte que leurs concentrations finales sont égales :

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = [\text{H}_3\text{O}^+]_f$$

2. $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]_f + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f$

3. Les concentration finales des ions mises en jeu étant égales, on a :

$$\sigma = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}) = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}). \text{ On en déduit :}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = \sigma / (\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-})$$

Application numérique :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = 5,00 \cdot 10^{-2} / (35,9 \cdot 10^{-3} + 4,1 \cdot 10^{-3}) = 5,00 \cdot 10^{-2} / (40,0 \cdot 10^{-3}) = (5,00/4,00) = 1,25 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}.$$

D'où : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-]_f = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. a. $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f / C_2 = 1,25 \cdot 10^{-3} / 1,0 \cdot 10^{-1} = 1,25 \cdot 10^{-2}$.

Donc $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f = 1,25 \cdot 10^{-2} \times C_2$ qui est inférieure à $2,0 \cdot 10^{-2} C_2 = C_2/50$. L'approximation 1 est bien justifiée.

b. La concentration finale en acide éthanoïque étant voisine de la concentration initiale, l'acide éthanoïque n'a pratiquement pas réagi. **La dissociation n'est que partielle. La transformation chimique est donc très limitée.**

c. En tenant compte de l'approximation 2, on peut écrire : $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_f \approx C_2$. On en déduit :

$$K_2 \approx [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_f [\text{H}_3\text{O}^+]_f / C_2 \approx (1,25 \cdot 10^{-2})^2 / 1,0 \cdot 10^{-1} \approx 1,56 \cdot 10^{-5} \text{ (tableau de valeurs utiles)}. \text{ D'où finalement :}$$

$$K_2 \approx 1,56 \cdot 10^{-5}$$

d. $\tau_2 = 1,25 \cdot 10^{-3} / 1,0 \cdot 10^{-1} = 1,25 \cdot 10^{-2}$.

IV. Conclusion : comparaison des résultats obtenus.

On vient d'étudier deux solutions d'acide éthanoïque de concentrations différentes.

En justifiant à l'aide des résultats obtenus aux paragraphes II et III, répondre aux questions suivantes :

1. On constate que pour deux solutions d'acide éthanoïque considérées de **concentrations différentes, la constante d'équilibre a la même valeur ($K_1 \approx K_2$)**. Donc la constante d'équilibre **ne dépend pas de la concentration initiale en acide éthanoïque**.

2. On constate d'autre part que les taux d'avancement finaux τ_1 et τ_2 ne sont pas les mêmes pour deux solutions d'acide éthanoïque de concentrations différentes. Le taux d'avancement final d'une transformation chimique limitée dépend donc de l'état initial du système chimique.

3. **Examen de l'affirmation 1** : plus l'acide est dissocié, plus il y a d'ions éthanoate en solution, donc plus l'avancement final x_f est grand (tableau d'avancement). Donc plus le taux d'avancement final est grand. **L'affirmation 1 est donc vraie.**

Examen de l'affirmation 2 :

Dans les questions précédentes, on a constaté que $\tau_1 > \tau_2$ pour les deux solutions envisagées qui sont telles que $C_1 < C_2$. Donc le cas de la solution la plus diluée (cas de la solution 1), le taux d'avancement final τ_1 est donc plus grand : il est donc plus dissocié. **L'affirmation 2 est donc fausse.**

Chapitre 5 : Réactions acido-basiques

Exercice 1 Comparer le comportement d'acides en solution

On considère trois solutions aqueuses (1), (2) et (3) de même concentration apportée C , obtenues en dissolvant respectivement de l'acide chlorhydrique, de l'acide borique, H_3BO_3 et de l'acide méthanoïque.

Les mesures de pH des solutions donnent respectivement :

$$pH_1 = 2,3 ; pH_2 = 5,7 ; pH_3 = 3,1$$

1. Ecrire les équations des réactions avec l'eau des espèces chimiques considérées.
2. Classer les acides par force croissante.
3. Parmi les valeurs suivantes, attribuer, à chaque réaction, son taux d'avancement final puis le pK_A du couple acide/base mis en jeu.

$$\tau : 4,0 \cdot 10^{-4} ; 0,16 ; 1,0 ; pK_A : -6,3 ; 3,75 ; 9$$

4. En utilisant un tableau d'avancement, calculer C . On effectuera des calculs de vérification.

Exercice 2 Comparer le comportement de bases en solution

On considère trois solutions aqueuses (1), (2) et (3) de même concentration apportée C , de méthylamine, $CH_3NH_2(aq)$, d'ammoniac $NH_3(aq)$, et de méthanoate de sodium $HCO_2^-(aq) + Na^+(aq)$.

1. Ecrire les équations des réactions de ces diverses bases avec l'eau.
2. Classer ces bases par force croissante.
3. Attribuer à chaque réaction son taux d'avancement final puis à chaque solution son pH.

$$\tau : 1,6 \cdot 10^{-4} ; 6,7 \cdot 10^{-2} ; 0,33 ; PH : 10,3 ; 7,7 ; 11,0$$

4. En utilisant un tableau d'avancement, calculer C . On effectuera des calculs de vérification.
5. Calculer les constantes d'équilibre à $25^\circ C$, associées aux équations des réactions écrites à la question 1.

Données à $25^\circ C$:

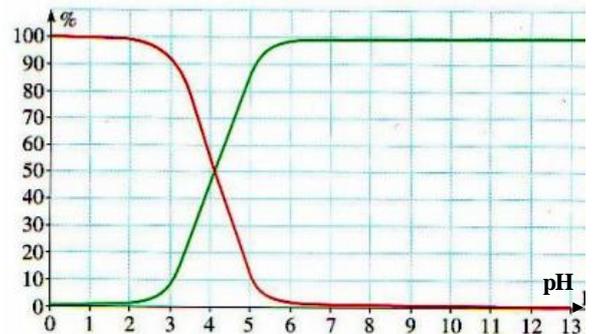
$$pK_A (CH_3NH_3^+(aq) / CH_3NH_2(aq)) = 10,7 ; pK_A (NH_4^+(aq) / NH_3(aq)) = 9,2 ; pK_A (HCO_2H (aq) / HCO_2^-(aq)) = 3,8$$
$$pK_e = 14,0.$$

Exercice 3 Utiliser un diagramme de distribution

On considère une solution aqueuse de bleu de bromophénol, indicateur coloré acido-basique de concentration molaire apportée $C = 20 \text{ mmol.L}^{-1}$. La teinte de la forme acide $HInd$ est jaune et celle de la forme basique Ind^- est bleue violacée.

Une étude expérimentale a permis de tracer le diagramme de distribution des formes acide et basique en fonction du pH (cf figure ci-contre).

1. Déterminer, en justifiant, le pK_A du couple $HInd(aq)/Ind^-(aq)$.
2. Identifier, en justifiant, le graphe correspondant à la forme acide, puis à la forme basique.
3. Quelle est la teinte de l'indicateur coloré dans une solution dont le pH vaut 2, puis dans une solution dont le pH vaut 10 ?
4. Déterminer les concentrations molaires en acide et base conjugués lorsque le pH est égal à 3,5.



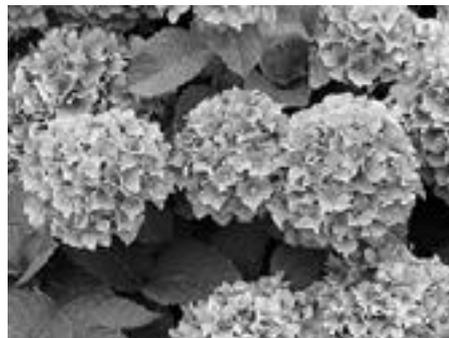
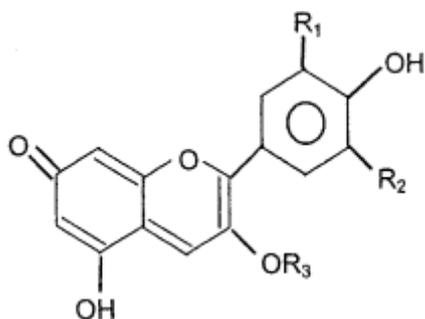
Exercice 4 pH du sang

L'un des couples régulateurs du pH du sang est le couple ion dihydrogénophosphate $H_2PO_4^-(aq)$ / ion hydrogénophosphate $HPO_4^{2-}(aq)$, de $pK_A = 6,82$ à $37^\circ C$. Le pH du sang reste voisin de 7,4.

1. Calculer le rapport $[H_2PO_4^-] / [HPO_4^{2-}]$ dans le sang.
2. Dans le sang considéré, $[HPO_4^{2-}] = 0,275 \text{ mol.L}^{-1}$. En déduire $[H_2PO_4^-]$.
3. Une réaction produit $0,035 \text{ mol}$ d'acide lactique, $C_3H_6O_3$, par litre de sang. Ecrire l'équation de la réaction qui se produit entre l'acide lactique et l'ion $HPO_4^{2-}(aq)$.
4. En supposant cette réaction totale, déterminer les concentrations molaires finales de $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} , puis vérifier que le pH du sang devient égal à 7,2.

Exercice 5 A quoi est due la couleur des hortensias ?

Certaines fleurs, comme celles des hortensias, possèdent des couleurs variées dues à des pigments naturels. Les couleurs rouge, mauve, violette et bleue viennent de la présence d'anthocyanines dans les pétales. La couleur violette est due à la molécule suivante que l'on notera HA dans la suite de l'exercice.



1. Introduction

HA peut appartenir à deux couples H_2A^+ / HA de $pK_{A1} = 4,3$ et HA / A^- de $pK_{A2} = 7$

L'espèce H_2A^+ est rouge, l'espèce HA est violette et l'espèce A^- est bleue.

On rappelle que $pK_e = 14$.

- 1.1. Donner la définition d'un acide selon Brønsted.
- 1.2. Préciser dans chacun des 2 couples la forme acide et la forme basique.

2. Comportement de HA en tant qu'acide

- 2.1. Écrire l'équation de la réaction de HA en tant qu'acide avec l'eau.
- 2.2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K de cette réaction. Comment appelle-t-on cette constante ? Donner sa valeur.

Le pH d'une solution contenant HA est de 10.

- 2.3. À partir de l'expression de K , évaluer littéralement, puis calculer le rapport $\frac{[A^-]_{eq}}{[HA]_{eq}}$
- 2.4. En déduire l'espèce prédominante. Conclure sur la couleur de la solution.

3. Comportement de HA en tant que base

- 3.1. Écrire l'équation de la réaction de HA en tant que base avec l'eau.
- 3.2. Donner l'expression de la constante d'équilibre K' de cette réaction. Quelle est la relation entre K_{A1} et K' ? Calculer K' .

4. Conclusion : couleur des hortensias

- 4.1. Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces H_2A^+ , HA et A^- suivant les valeurs du pH.
- 4.2. Pourquoi les fleurs d'hortensias peuvent-elles changer de couleur suivant la nature du sol ?

Exercices chapitre 6 : titrages acidobasiques

Exercice 1 Réactions acidobasiques

1. Identification d'un indicateur coloré.

On dispose d'un flacon d'indicateur coloré avec comme seule indication sa concentration : $C_0 = 2,90 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

On mesure son pH: 4,18.

Le couple acide/base présent dans cet indicateur coloré sera noté HInd/Ind^- .

La solution d'indicateur coloré a été préparée à partir de la forme acide de l'indicateur : HInd .

Question préliminaire : écrire l'équation de la réaction entre $\text{HInd}(\text{aq})$ et l'eau.

1.1 En considérant un volume $V = 100 \text{ mL}$ de solution d'indicateur, déterminer le taux d'avancement final de la réaction de l'acide HInd avec l'eau. Cet acide est-il totalement dissocié dans l'eau ? Justifier votre réponse.

1.2 Donner l'expression littérale de la constante d'équilibre K_A associée à la réaction de l'acide $\text{HInd}(\text{aq})$ sur l'eau.

1.3 Montrer à partir du calcul des concentrations à l'équilibre que la constante d'acidité du couple $\text{HInd}(\text{aq})/\text{Ind}^-(\text{aq})$ vaut $K_A = 1,9 \cdot 10^{-5}$.

Sachant que $\text{p}K_A = -\log K_A$, calculer le $\text{p}K_A$ du couple $\text{HInd}(\text{aq})/\text{Ind}^-(\text{aq})$ et identifier l'indicateur à l'aide des données du tableau suivant :

Indicateur	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique	$\text{p}K_A$
Hélianthine	Jaune orangé	3,1 – 4,4	rouge	3,7
Vert de Bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu	4,7
Bleu de Bromothymol	jaune	6,0 – 7,6	bleu	7,0
Phénolphtaléine	incolore	8,2 – 10,0	fuschia	9,4

2. Dosage d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée.

Dans le laboratoire d'un lycée, on dispose d'un flacon d'une solution d'acide chlorhydrique concentrée où est notée sur l'étiquette l'indication suivante : *33% minimum en masse d'acide chlorhydrique*.

On appellera cette solution S_0 .

On veut connaître la concentration molaire C_0 de cette solution.

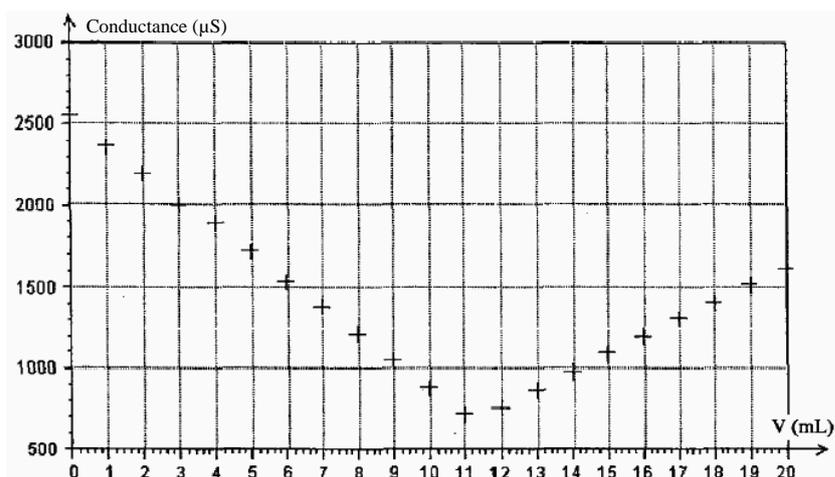
Première étape :

On dilue 1000 fois la solution S_0 . On obtient alors une solution S_1 de concentration C_1 .

Deuxième étape :

On prélève précisément un volume $V_1 = 100,0 \text{ mL}$ de solution S_1 .

On dose par conductimétrie la solution S_1 par une solution titrante d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La représentation graphique de la conductance de la solution en fonction du volume V de solution titrante versé est donnée ci-après.



2.1 On ajoute la solution d'hydroxyde de sodium pour doser la solution S_1 . Écrire l'équation de la réaction acido-basique. On suppose que l'acide chlorhydrique donne avec l'eau une réaction totale, de même que la dissolution dans l'eau de l'hydroxyde de sodium.

2.2 Déterminer graphiquement, sur le graphique, le volume versé V_E à l'équivalence.

2.3 A l'équivalence, justifier la relation existant entre C_1 , C_B , V_E et V_1 puis calculer la concentration molaire C_1 de la solution d'acide chlorhydrique diluée S_1 .

2.4 En déduire la concentration molaire C_0 de la solution d'acide chlorhydrique concentrée S_0 .

2.5 Calculer la masse m_0 d'acide chlorhydrique HCl dissous dans un litre de solution. On donne la masse molaire de l'acide chlorhydrique $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$.

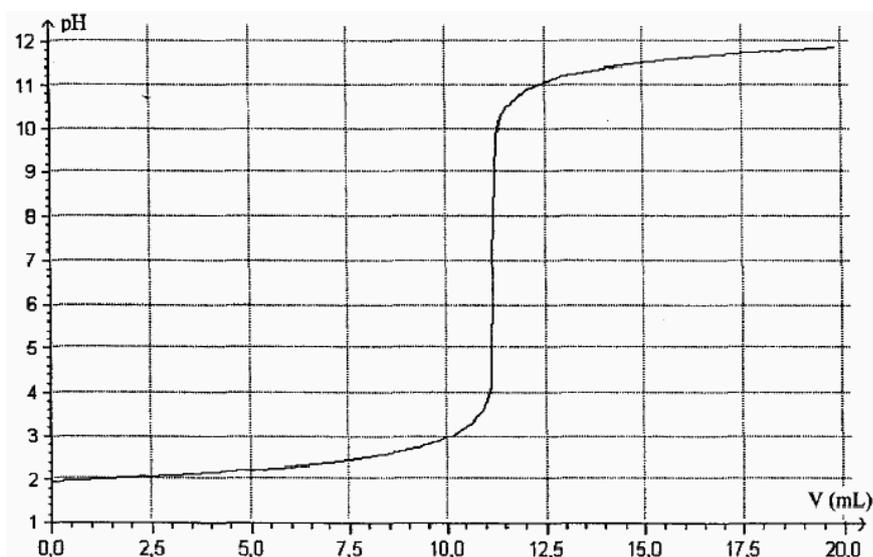
La solution S_0 a une masse volumique $\rho_0 = 1160 \text{ g.L}^{-1}$.

Le pourcentage massique de la solution S_0 représente la masse d'acide chlorhydrique dissous dans 100 g de solution.

2.6 Quelle est la masse m d'un litre de solution S_0 ?

2.7 Calculer le pourcentage massique de la solution S_0 . L'indication de l'étiquette du flacon de solution d'acide chlorhydrique concentrée est-elle correcte ?

Une simulation du dosage par suivi pH-métrique de la solution S_1 est donnée ci-dessous :



2.8 Sur le document n°2, indiquer la zone de virage de l'indicateur identifié à la question 1.3. En utilisant cet indicateur pour le dosage de la solution S_1 , décrire le changement de couleur observé.

2.9 Dans la liste donnée à la question 1.3, y-a-t-il un indicateur coloré mieux adapté pour repérer l'équivalence du dosage ? Justifiez votre réponse.

Exercice 2 Les indicateurs colorés naturels : de la cuisine à la chimie

La première utilisation d'un indicateur coloré pour les titrages acido-basiques remonte à 1767 par W. Lewis. Il employait un extrait de tournesol (...).

On utilisait à l'époque des extraits de plantes qui changent de couleur avec l'acidité du milieu (...).

On peut en citer quelques-uns parmi les plus connus et les meilleurs :

- l'artichaut (...)
- la betterave rouge (...)
- le chou rouge, de loin l'extrait le plus intéressant car sa couleur change nettement suivant la valeur du pH :

pH	0-3	4-6	7-8	9-12	13-14
couleur	rouge	violet	bleu	vert	jaune

d'après Chimie des couleurs et des odeurs

1. Des indicateurs colorés en cuisine.

Le chou rouge est un légume riche en fibres et en vitamines, qui se consomme aussi bien en salade que cuit. Mais la cuisson du chou rouge peut réserver des surprises: chou rouge et eau de cuisson deviennent rapidement bleus. Pour rendre au chou sa couleur violette, on peut ajouter un filet de citron ou du vinaigre.

Après avoir égoutté le chou, une autre modification de couleur peut surprendre le cuisinier: versée dans un évier contenant un détergent, l'eau de cuisson devient verte.

En utilisant les textes ci-dessus

1.1. Donner la propriété essentielle d'un indicateur coloré acido basique.

1.2. Préciser le caractère acide ou basique du vinaigre et du détergent.

2. Des indicateurs colorés pour les titrages.

De nos jours, les indicateurs colorés sont toujours largement utilisés pour les titrages. La pH-métrie est une autre technique de titrage acido-basique qui permet en outre de choisir convenablement un indicateur coloré acido-basique pour ces mêmes titrages.

Dans la suite de l'exercice, on s'intéresse au titrage de l'acide éthanóique de formule $\text{CH}_3 - \text{CO}_2\text{H}$ (noté par la suite HA) contenu dans un vinaigre commercial incolore.

La base conjuguée de cet acide sera notée A^- .

2.1. Dilution du vinaigre.

Le vinaigre commercial étant trop concentré pour être titré par la solution d'hydroxyde de sodium disponible au laboratoire, on le dilue dix fois. On dispose pour cela de la verrerie suivante :

Éprouvettes :	5 mL	10 mL	25 mL	50 mL	100 mL
Pipettes jaugées :	1,0 mL	5,0 mL	10,0 mL	20,0 mL	
Fioles jaugées :	150,0 mL	200,0 mL	250,0 mL	500,0 mL	

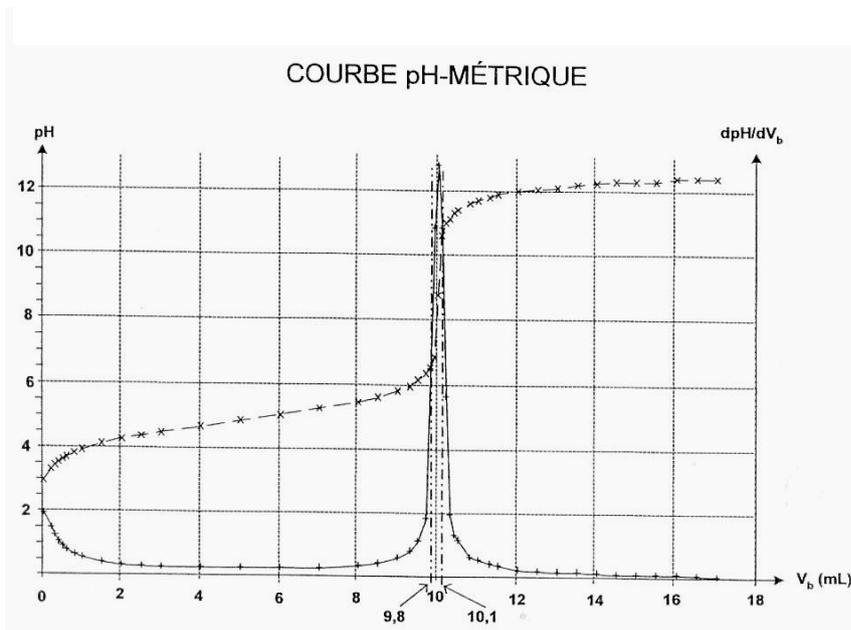
Choisir dans cette liste la verrerie la plus appropriée pour effectuer la dilution. Justifier.

2.2. Réaction de titrage.

On titre un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de la solution diluée de vinaigre par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration molaire en soluté apporté $c_B = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

On ajoute un volume $V_{\text{eau}} = 60 \text{ mL}$ afin d'immerger les électrodes du pH-mètre après agitation.

Le suivi pH-métrique de la transformation permet de construire la courbe ci-après.



Cette partie a pour but de vérifier que la transformation associée à la réaction de titrage est totale.

Pour cela, on déterminera son taux d'avancement final pour un volume $V_B = 6,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versé.

Donnée : produit ionique de l'eau à 25°C $K_e = 10^{-14}$

2.2.1. Écrire l'équation associée à la réaction de titrage.

2.2.2. Pour $V_B = 6,0 \text{ mL}$, déterminer le réactif limitant.

2.2.3. Pour $V_B = 6,0 \text{ mL}$, déterminer l'avancement maximal x_{max} . On pourra s'aider d'un tableau d'avancement.

2.2.4. Après avoir relevé la valeur du pH du mélange obtenu, déterminer la quantité de matière d'ions hydroxyde restante après la transformation (n_{HO^-})_f dans le volume total de mélange réactionnel.

2.2.5. Déterminer le taux d'avancement final et conclure.

2.3. Détermination par titrage de la concentration molaire en acide éthanoïque apporté du vinaigre.

- 2.3.1. Déterminer graphiquement sur l'ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE le volume de la solution d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence. Préciser la démarche utilisée.
- 2.3.2. Déterminer la valeur de la concentration molaire en acide éthanoïque apporté c_A dans le vinaigre dilué et en déduire la valeur de la concentration molaire en acide éthanoïque apporté c_0 du vinaigre commercial.

2.4. Retour historique ...

On souhaite réaliser un titrage colorimétrique de l'acide éthanoïque contenu dans le vinaigre dilué avec un des deux extraits naturels (artichaut et betterave rouge) utilisés au dix huitième siècle.

Pour chaque indicateur coloré, on considère que les teintes sont dues à la prédominance d'une espèce chimique, notée HA_{ind} pour sa forme acide et A^-_{ind} pour sa forme basique. Le pK_A des couples HA_{ind}/A^-_{ind} sera noté pK_i .

On donne les valeurs des pK_i à 25°C :

- artichaut: $(pK_i)_1 = 7,5$
- betterave rouge: $(pK_i)_2 = 11,5$

	Artichaut	Betterave
pK_i	7,5	11,5
Teinte pour HA_{ind} dominant	incolore	rouge
Teinte pour A^-_{ind} dominant	jaune	jaune

- 2.4.1. En utilisant l'expression de la constante d'acidité K_i , montrer que la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{[A^-_{ind}]_{\text{éq}}}{[HA_{ind}]_{\text{éq}}} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_i}$$

On s'interroge sur les couleurs que prendrait le mélange réactionnel lors du titrage colorimétrique de l'acide éthanoïque en présence d'une petite quantité de l'un ou l'autre de ces extraits naturels.

- 2.4.2. La courbe pH-métrique montre que, pour $V_B = 9,8$ mL, le pH de la solution est voisin de 6,5 et que, pour $V_B = 10,1$ mL, il est voisin de 10,5.

Pour chaque extrait naturel et pour chacun de ces deux volumes V_B , déterminer la valeur du

rapport $\frac{[A^-_{ind}]_{\text{éq}}}{[HA_{ind}]_{\text{éq}}}$ puis compléter la ligne correspondante du tableau ci-après :

	Artichaut		Betterave	
	$V_B = 9,8$ mL	$V_B = 10,1$ mL	$V_B = 9,8$ mL	$V_B = 10,1$ mL
$\frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[HA]_{\text{éq}}}$				
Couleur				

- 2.4.3. En déduire les couleurs observées dans chaque cas. Compléter la ligne correspondante du tableau.
- 2.4.4. Conclure sur l'indicateur coloré le plus adapté pour ce titrage.
- 2.4.5. Pourquoi faut-il choisir un vinaigre incolore pour ce type de titrage ?