

Sauf indication contraire, la température des solutions est de 25°C. A cette température  $pK_e = 14$ .

**exercice 1 : Utiliser la relation d'équivalence.**

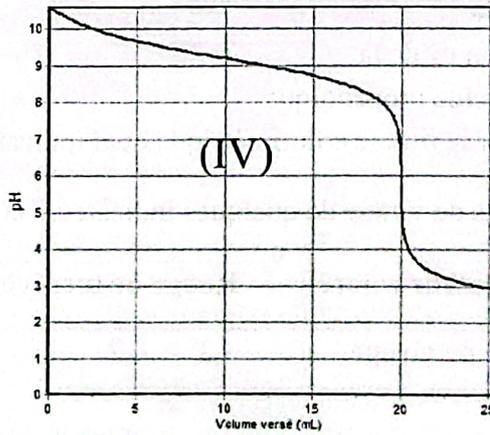
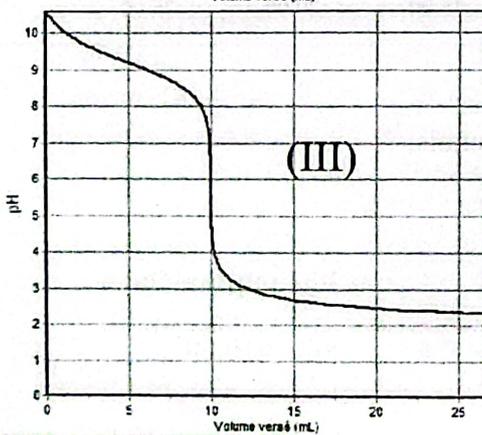
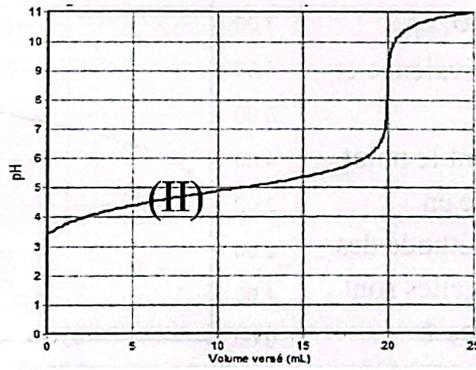
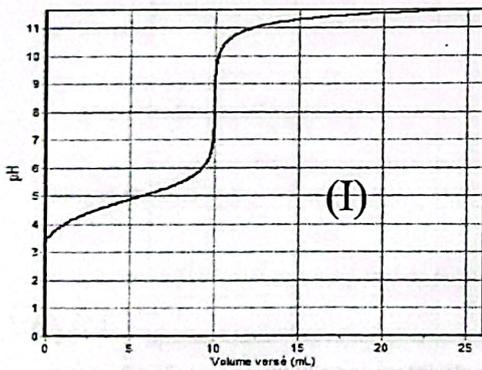
Dans un volume  $V_A = 20 \text{ mL}$  de solution d'acide éthanoïque de  $c_A = 5 \text{ mmol/L}$  ; On verse progressivement à l'aide d'une burette graduée une solution de soude de concentration  $c_B = 10 \text{ mmol/L}$ .

1. Ecrire l'équation de la réaction.
2. Sachant que cette réaction peut être utilisée pour un titrage, quel doit-être la valeur de son taux d'avancement final ?
3. définir l'équivalence de ce titrage. calculer le volume de solution de soude nécessaire pour atteindre l'équivalence.
4. le volume à l'équivalence est-il modifié si on remplace la solution d'acide éthanoïque par une solution d'acide benzoïque de même volume et même concentration.
5. le volume à l'équivalence est-il modifié si on place dans la burette une solution de soude de concentration  $c'_B = 5 \text{ mmol/L}$  ? si oui calculer sa nouvelle valeur.

**Exercice 2 : Choisir une courbe de suivi pH-métrique**

On prépare un volume,  $V = 500 \text{ mL}$  d'une solution S d'acide benzoïque,  $C_6H_5COOH_{(aq)}$ , en dissolvant, dans la quantité d'eau, une masse  $m = 0,305 \text{ g}$  d'acide benzoïque.

1. Déterminer la concentration  $c_A$  de la solution S.
2. On suit les variations du pH de la solution lors de l'ajout, dans un volume  $V_A = 20 \text{ mL}$  de la solution S, d'une solution de soude ce  $c_B = 5 \text{ mmol/L}$ . Parmi les courbes données ci-dessous, déterminer celle qui correspond à cette expérience.



### Exercice 3 : Détermination du taux d'avancement final

On mélange un volume  $V_A = 20 \text{ mL}$  de solution d'acide propanoïque de concentration  $c_A = 5 \text{ mmol/L}$  et un volume  $V_B = 10 \text{ mL}$  de solution de soude de concentration  $c_B = c_A$ .

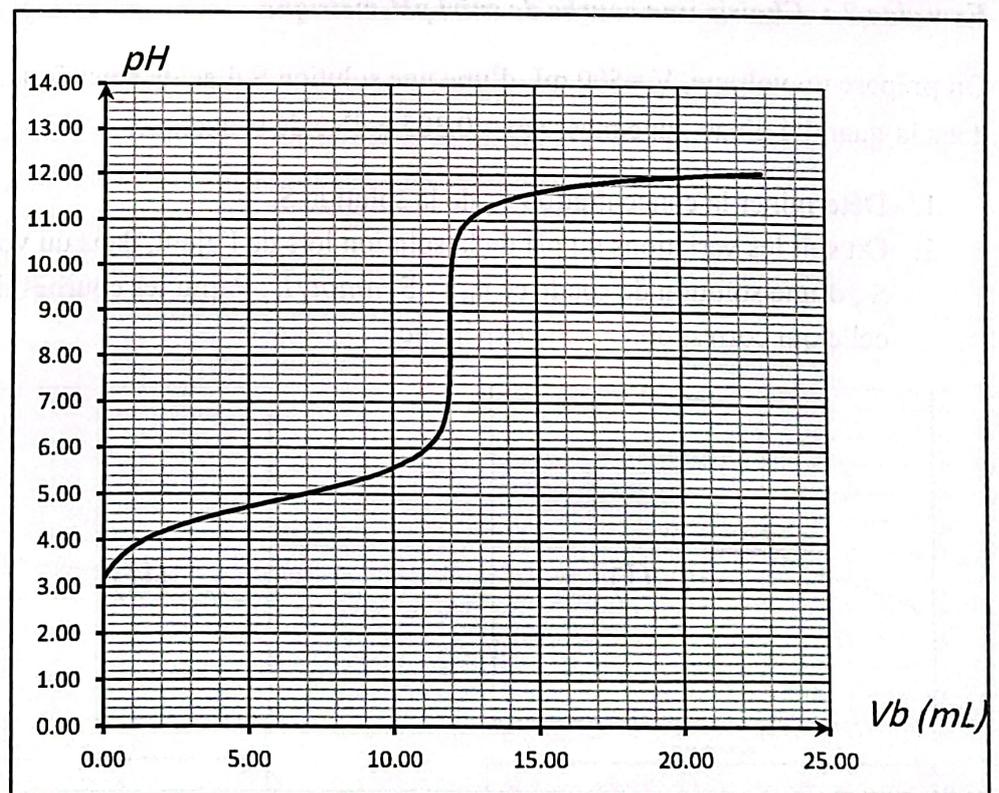
Le pH du mélange obtenu vaut 4,9.

1. Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide propanoïque et les ions hydroxyde  $\text{HO}^-_{(aq)}$ .
2. a) Déterminer l'avancement maximal.  
b) Déterminer la quantité d'ions  $\text{HO}^-_{(aq)}$  dans l'état final et en déduire l'avancement final.  
c) Calculer le taux d'avancement final.  
d) Cette réaction est-elle totale ? Peut-elle être utilisée pour un titrage acido-basique ?
3. Calculer sa constante d'équilibre.

Données :  $pK_A(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-) = pK_{A1}$  ;  $pK_A(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = pK_e = 14$

### Exercice 4 : Utilisation de la méthode des tangentes

On souhaite déterminer la concentration d'une solution  $S_A$  d'acide propanoïque  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}_{(aq)}$ . pour cela on introduit dans un bécher un volume  $V_A = 20 \text{ mL}$  de solution  $S_A$ . On y verse progressivement une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de  $c_B = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$  et on note la valeur du pH. Le suivi pH-métrique permet de tracer la courbe suivante :



1. Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide propanoïque et les ions hydroxyde  $\text{HO}^-_{(aq)}$ .
2. Définir l'équivalence et déterminer graphiquement le point d'équivalence en utilisant la méthode des tangentes. Quelles sont ses coordonnées ?
3. déterminer la concentration  $c_A$  de la solution d'acide propanoïque.
4. Pour réaliser le titrage colorimétrique quel indicateur peut être choisi ?

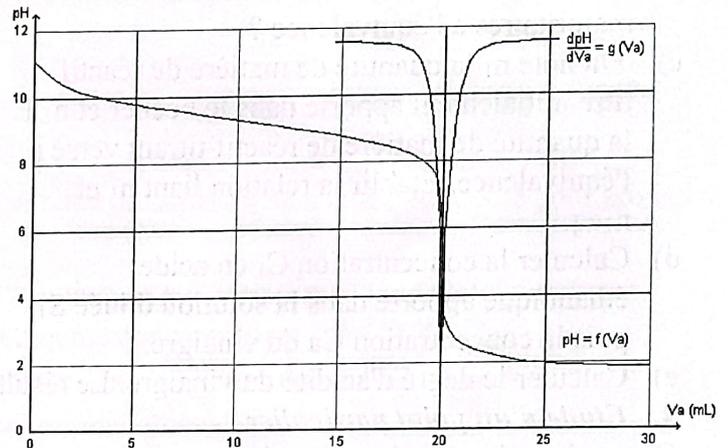
Données : Zones de virage de quelques indicateurs colorés.

Indicateur coloré	Rouge de méthyle	BBT	Phénolphtaléine
Zone de virage	4,2 - 6,2	6,0 - 7,6	8,2 - 10,00

### Exercice 5 : Utilisation de la courbe dérivée.

Dans un bécher, on introduit 20 mL d'une solution S d'ammoniaque de concentration inconnue  $C_B$  auquel on ajoute 20 mL d'eau distillée pour immerger convenablement la sonde d'un pH-mètre. On mesure le pH après chaque ajout d'une solution A d'acide chlorhydrique ( $H_3O^+ + Cl^-$ ) de concentration  $c_A = 10^{-1} \text{ mol/L}$ . les résultats obtenus permettent de tracer les courbes  $pH = f(V_A)$  et  $\frac{dpH}{dV_A} = g(V_A)$  ci-après.

1. faire le schéma du dispositif expérimental.
2. écrire l'équation de la réaction de titrage.
3. Calculer la constante K associée à cette réaction.
4. Comment peut-on déterminer graphiquement le point d'équivalence E ? Donner ses coordonnées.
5. Expliquer pourquoi le pH est inférieur à 7 à l'équivalence.
6. Quel indicateur coloré, parmi ceux proposés ci-dessous, conviendrait le mieux si ce titrage pH-métrique était remplacé par un titrage colorimétrique ?
  - Phénolphthaléine (zone de virage 8,1 – 9,8)
  - Hélianthine (zone de virage 3,2 – 4,4)
  - Rouge de méthyle (zone de virage 4,2 – 6,2)



On donne, à 25 °C,  $pK_A(H_3O^+/H_2O) = 0$  et  $pK_A(NH_4^+/NH_3) = 9,2$

### Exercice 6 : Dosage d'un vinaigre

Le vinaigre est une solution d'acide éthanoïque dans l'eau. Son degré d'acidité représente le pourcentage massique d'acide contenu dans la solution. On lit sur l'étiquette du vinaigre étudié : Vinaigre de vin 7°. On veut vérifier cette indication.

On donne :

- Masse volumique du vinaigre :  $\rho = 1,02 \text{ g/mL}$ .

- Valeurs des  $pK_A$  à 25 °C (température des solutions utilisées) :

$pK_{A1} = 4,8$  pour le couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$ ,  $pK_{A2}(H_2O/HO^-) = pK_e = 14$

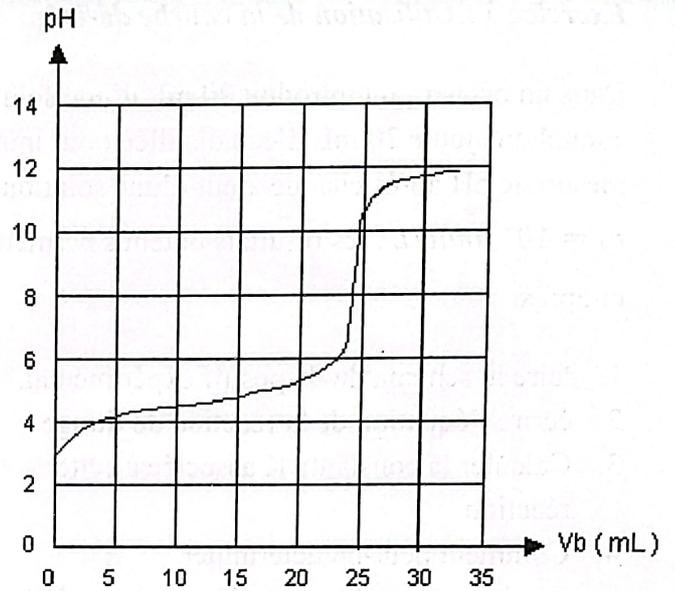
Masses molaires atomiques :  $M(H) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(C) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M(O) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$

Avant de réaliser le dosage, on a dilué 10 fois le vinaigre étudié.

Soit  $S_1$  la solution obtenue. On prélève  $V_1 = 20 \text{ cm}^3$  de la solution  $S_1$  et on réalise le dosage pH-métrique avec une solution de soude de concentration molaire en soluté apporté  $C_2 = 0,10 \text{ mol/L}$ .

1. Réaction support du dosage.
  - a) Ecrire l'équation de la réaction chimique associée à la transformation du système étudié.
  - b) Exprimer le quotient de réaction  $Q_r$  de cette réaction.
  - c) Quelle valeur particulière ce quotient de réaction prend-il dans l'état d'équilibre du système ? Calculer cette valeur. Cette valeur dépend-elle de la composition initiale du système ?
  - d) Quelle hypothèse faut-il faire sur la nature de la transformation chimique pour que la réaction puisse servir de support au dosage ?
2. Dosage du vinaigre. Etude à l'équivalence  
Les mesures ont permis de tracer la courbe ci-dessous :

- Définir l'équivalence dans le cas de la réaction servant de support à ce dosage. Déterminer graphiquement le point d'équivalence E en faisant figurer sur le graphe la méthode utilisée.
- Donner les coordonnées du point E.
- Quelles sont les espèces chimiques majoritaires à l'équivalence ?
  - On note  $n_1$  la quantité de matière de réactif titré initialement apporté dans le bécher et  $n_2$  E la quantité de matière de réactif titrant versé à l'équivalence. Établir la relation liant  $n_1$  et  $n_2$ .
  - Calculer la concentration  $C_1$  en acide éthanoïque apporté dans la solution diluée  $S_1$  puis la concentration  $C_a$  du vinaigre.



- Calculer le degré d'acidité du vinaigre. Le résultat est-il en accord avec les indications de l'étiquette ?

### 3. Etude d'un point particulier

On se place dans la situation où on a versé un volume d'hydroxyde de sodium représentant la moitié du volume versé à l'équivalence.

- Quelles sont alors les quantités d'hydroxyde de sodium et d'acide éthanoïque introduites ?
- A l'aide d'un tableau descriptif de l'évolution du système, déterminer la quantité d'ion éthanoate alors formé, ainsi que la quantité d'acide éthanoïque restant dans le milieu réactionnel.
- En déduire la valeur du pH en ce point.  
Comparer la valeur du pH ainsi trouvée avec la valeur du pH lue sur la courbe de dosage.