BURHAN

Transformations associées aux réactions acido-basiques en solution aqueuse : exercices, entraînement

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/transformations-acido-basiques/exercices/entrainement

Chapitre	Palier	Exercices
Transformations associées aux réactions acido-basiques en solution aqueuse	Entraînement	7

Exercice 1

Taux d'avancement et pKA de l'aspirine

On dissout de l'acide acétylsalicylique (aspirine), noté AH, dans de l'eau distillée. Le tableau rassemble les conditions de la préparation et la mesure faite à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ avec un pH-mètre étalonné.

Volume de solution	Concentration apportée	pH mesuré
$V = 100{,}0\,\mathrm{mL}$	$C = 5{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$	$2{,}96$

Donnée : $10^{-2{,}96} \approx 1{,}10 \times 10^{-3}$.

1.

Indiquer la verrerie qui permet de préparer précisément cette solution, et la précaution à prendre avant de mesurer son pH.

INDICE

Quelle verrerie donne un volume de solution précis ?

CORRIGÉ

On pèse l'aspirine dans une coupelle, on l'introduit dans une fiole jaugée de $100{,}0\,\mathrm{mL}$ à l'aide d'un entonnoir, on dissout dans un peu d'eau distillée, on complète jusqu'au trait de jauge et on homogénéise. Avant la mesure, le pH-mètre est étalonné avec deux solutions tampons, et la sonde est rincée à l'eau distillée.

La solution se prépare donc dans une fiole jaugée de $100{,}0\,\mathrm{mL}$, et le pH-mètre est étalonné avant la mesure.

2.

Écrire l'équation de la réaction de AH avec l'eau et dresser son tableau d'avancement.

INDICE

Quelle est la quantité initiale d'acide ? Quel rôle joue l'eau ?

CORRIGÉ

Équation. L'acide cède un proton à l'eau :

$$\mathrm{AH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons A^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)}}$$

Tableau d'avancement.

État	AH	$\mathrm{A^-}$	$\mathrm{H_3O^+}$
initial	n_0	0	0
final	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

L'eau, solvant, est en excès ; l'autoprotolyse de l'eau est négligée.

$$\begin{aligned} n_0 &= CV \\ &= 5{,}0 \times 10^{-3} \times 0{,}1000 \\ &= 5{,}0 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol} \end{aligned}$$

La réaction de l'aspirine avec l'eau est décrite par ce tableau, avec $n_0 = 5{,}0 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}$.

3.

Calculer $[\mathrm{H_3O^+}]$, l'avancement final x_f et le taux d'avancement final τ. Conclure.

INDICE

Quelle espèce du tableau donne accès à x_f ? Quel est le réactif limitant ? Garder en mémoire les valeurs non arrondies.

CORRIGÉ

Concentration en ions oxonium.

$$\begin{aligned}[\mathrm{H_3O^+}] &= 10^{-\mathrm{pH}} \\ &= 10^{-2{,}96} \\ &= 1{,}1 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}\end{aligned}$$

Avancement final. La quantité d'ions oxonium formée vaut x_f :

$$\begin{aligned}x_f &= [\mathrm{H_3O^+}]\,V \\ &= 1{,}10 \times 10^{-3} \times 0{,}1000 \\ &= 1{,}1 \times 10^{-4}\,\mathrm{mol}\end{aligned}$$

Taux d'avancement final. L'acide est limitant : $x_{\max} = n_0$.

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{x_f}{x_{\max}} \\ &= \frac{1{,}10 \times 10^{-4}}{5{,}0 \times 10^{-4}} \\ &= 0{,}22\end{aligned}$$

Le taux d'avancement final vaut $\tau = 0{,}22 < 1$: la réaction de l'aspirine avec l'eau est limitée, l'aspirine est un acide faible.

4.

Exprimer K_A en fonction de $[\mathrm{H_3O^+}]$ et de C, puis calculer K_A et le $\mathrm{p}K_A$ du couple.

INDICE

Exprimer $[\mathrm{A^-}]$ et $[\mathrm{AH}]$ à l'aide du tableau, en fonction de $[\mathrm{H_3O^+}]$ et de C.

CORRIGÉ

Expression. Le tableau donne $[\mathrm{A^-}] = [\mathrm{H_3O^+}]$ et $[\mathrm{AH}] = C - [\mathrm{H_3O^+}]$, d'où :

$$K_A = \frac{[\mathrm{H_3O^+}]^2}{C - [\mathrm{H_3O^+}]}$$

Calcul. Avec les valeurs non arrondies $[\mathrm{H_3O^+}] = 1{,}10 \times 10^{-3}$ et $C - [\mathrm{H_3O^+}] = 3{,}90 \times 10^{-3}$:

$$\begin{aligned}K_A &= \frac{(1{,}10 \times 10^{-3})^2}{3{,}90 \times 10^{-3}} \\ &= 3{,}1 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathrm{p}K_A &= -\log K_A \\ &= 3{,}51\end{aligned}$$

La constante d'acidité du couple de l'aspirine vaut $K_A = 3{,}1 \times 10^{-4}$ et son $\mathrm{p}K_A$ vaut $3{,}51$.

Exercice 2

Taux d'avancement de deux acides de même concentration

On prépare $V = 50{,}0\,\text{mL}$ de deux solutions acides de même concentration apportée $C = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, puis on mesure leur pH à $25\,^{\circ}\text{C}$.

Solution	Acide dissous	pH mesuré
S_1	acide nitreux HNO_2	$2{,}54$
S_2	acide hypochloreux HClO	$4{,}62$

Données : $10^{-2{,}54} \approx 2{,}88 \times 10^{-3}$; $10^{-4{,}62} \approx 2{,}40 \times 10^{-5}$.

1.

Dresser le tableau d'avancement de la réaction de HNO_2 avec l'eau, puis montrer que $\tau_1 = \dfrac{10^{-\text{pH}_1}}{C}$.

INDICE

Exprimer x_f à l'aide de la concentration en ions oxonium et $x_{\max}$ à l'aide de la quantité initiale d'acide.

CORRIGÉ

$$\text{HNO}_{2\,(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{NO}_{2\,(\text{aq})}^{-} + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^{+}$$

État	HNO_2	NO_2^-	H_3O^+
initial	n_0	0	0
final	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

L'eau, solvant, est en excès ; l'autoprotolyse de l'eau est négligée. L'acide est le réactif limitant : $x_{\max} = n_0 = CV$. Dans l'état final, $x_f = [\text{H}_3\text{O}^+]\,V$, d'où :

$$\tau_1 = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]\,V}{CV} = \frac{10^{-\text{pH}_1}}{C}$$

Le taux d'avancement final de la réaction de l'acide nitreux avec l'eau s'écrit bien $\tau_1 = \dfrac{10^{-\text{pH}_1}}{C}$.

2.

Calculer τ_1 et τ_2.

INDICE

La relation de la question 1 vaut pour chacune des deux solutions.

CORRIGÉ

$$\tau_1 = \frac{10^{-2{,}54}}{2{,}0 \times 10^{-2}} \\ = 0{,}14$$

$$\tau_2 = \frac{10^{-4{,}62}}{2{,}0 \times 10^{-2}} \\ = 1{,}2 \times 10^{-3}$$

Les taux d'avancement finals valent $\tau_1 = 0{,}14$ et $\tau_2 = 1{,}2 \times 10^{-3}$.

3.

Classer les deux acides par force croissante. Justifier.

INDICE

Pour deux solutions préparées dans les mêmes conditions, que traduit un plus grand taux d'avancement final ?

CORRIGÉ

Les deux acides sont comparés à concentration égale et à $25\,^\circ\mathrm{C}$; $\tau_2 < \tau_1$: l'acide hypochloreux réagit moins avec l'eau que l'acide nitreux.

Par force croissante, on trouve l'acide hypochloreux HClO, puis l'acide nitreux $\mathrm{HNO_2}$.

4.

Les $\mathrm{p}K_A$ des deux couples valent $3{,}3$ et $7{,}5$. Attribuer chaque valeur à son couple.

INDICE

Comment le $\mathrm{p}K_A$ d'un couple varie-t-il avec la force de son acide ?

CORRIGÉ

L'acide le plus fort a le plus petit $\mathrm{p}K_A$; l'acide nitreux est le plus fort des deux.

Le couple $\mathrm{HNO_2/NO_2^-}$ a pour $\mathrm{p}K_A$ la valeur $3{,}3$, et le couple $\mathrm{HClO/ClO^-}$ la valeur $7{,}5$.

Exercice 3

Réaction entre l'acide nitreux et l'aniline

On mélange $V_1 = 20{,}0\,\text{mL}$ d'une solution d'acide nitreux HNO_2 et $V_2 = 20{,}0\,\text{mL}$ d'une solution d'aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, toutes deux de concentration $C = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données à 25 °C :

- $\text{p}K_A(\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3{,}30$;
- $\text{p}K_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 4{,}60$;
- $10^{0{,}65} \approx 4{,}47$.

1.

Écrire l'équation de la réaction entre l'acide nitreux et l'aniline, puis calculer sa constante d'équilibre K.

INDICE

Repérer le couple de l'acide qui réagit.

CORRIGÉ

L'acide nitreux cède un proton à l'aniline :

$$\begin{aligned}&\text{HNO}_{2\,(\text{aq})} \\ &+ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_{2\,(\text{aq})} \\ &\rightleftharpoons \text{NO}_{2\,(\text{aq})}^- \\ &+ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_{3\,(\text{aq})}^+\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}K &= 10^{\,4{,}60 - 3{,}30} \\ &= 10^{1{,}30} \\ &\approx 2{,}0 \times 10^{1}\end{aligned}$$

La constante de la réaction vaut environ $2{,}0 \times 10^{1}$, inférieure à 10^{4} : la réaction entre l'acide nitreux et l'aniline n'est pas pratiquement totale.

2.

Dresser le tableau d'avancement, avec $n_0 = CV_1$. Montrer que, dans l'état d'équilibre, $K = \left(\dfrac{x_f}{n_0 - x_f}\right)^2$.

INDICE

Toutes les espèces partagent le même volume : que devient-il dans le quotient ?

CORRIGÉ

Quantités initiales. $n_0 = CV_1 = CV_2 = 2{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol}$.

Tableau d'avancement.

État	HNO_2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	NO_2^-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$
initial	n_0	n_0	0	0
final	$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

Quotient à l'équilibre. Chaque concentration est une quantité divisée par le même volume $V_1 + V_2$, qui se simplifie :

$$K = \frac{x_f \cdot x_f}{(n_0 - x_f)^2} = \left(\frac{x_f}{n_0 - x_f}\right)^2$$

Dans l'état d'équilibre, on a bien $K = \left(\dfrac{x_f}{n_0 - x_f}\right)^2$.

3.

Calculer x_f et le taux d'avancement final τ.

INDICE

Prendre la racine carrée des deux membres de l'égalité de la question 2, puis isoler x_f.

CORRIGÉ

Rapport des quantités. $\dfrac{x_f}{n_0 - x_f} = \sqrt{K} = 10^{0{,}65} \approx 4{,}47$.

Avancement final.

$$\begin{aligned} x_f &= \frac{n_0\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}} \\ &= \frac{2{,}0\times10^{-4}\times4{,}47}{5{,}47} \\ &= 1{,}6\times10^{-4}\,\text{mol} \end{aligned}$$

Taux d'avancement final.

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{x_f}{n_0} \\ &= 0{,}82 \end{aligned}$$

L'avancement final vaut $x_f = 1{,}6\times10^{-4}\,\text{mol}$ et le taux d'avancement final $\tau = 0{,}82$: la réaction est limitée.

4.

Quelle est l'espèce prédominante de chaque couple dans l'état final ? En déduire un encadrement du pH du mélange.

INDICE

Comparer les quantités finales des deux formes de chaque couple, puis situer le pH par rapport à chaque pKA.

CORRIGÉ

Dans l'état final, $n(\text{NO}_2^-) = x_f$ et $n(\text{HNO}_2) = n_0 - x_f$, avec $x_f > n_0 - x_f$: l'ion nitrite prédomine, donc $\text{pH} > 3{,}30$.

De même, $n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+) > n(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)$: l'ion anilinium prédomine, donc $\text{pH} < 4{,}60$.

$$3{,}30 < \text{pH} < 4{,}60$$

L'ion nitrite et l'ion anilinium prédominent dans l'état final : le pH du mélange est compris entre $3{,}30$ et $4{,}60$.

Exercice 4

Diagramme de distribution du couple de la pyridine

Le document représente, à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, les pourcentages de l'ion pyridinium $\mathrm{C_5H_5NH^+}$ et de la pyridine $\mathrm{C_5H_5N}$ dans une solution, en fonction de son pH.

Données : $\log 9 \approx 0{,}95$; $10^{-0{,}70} \approx 0{,}200$.

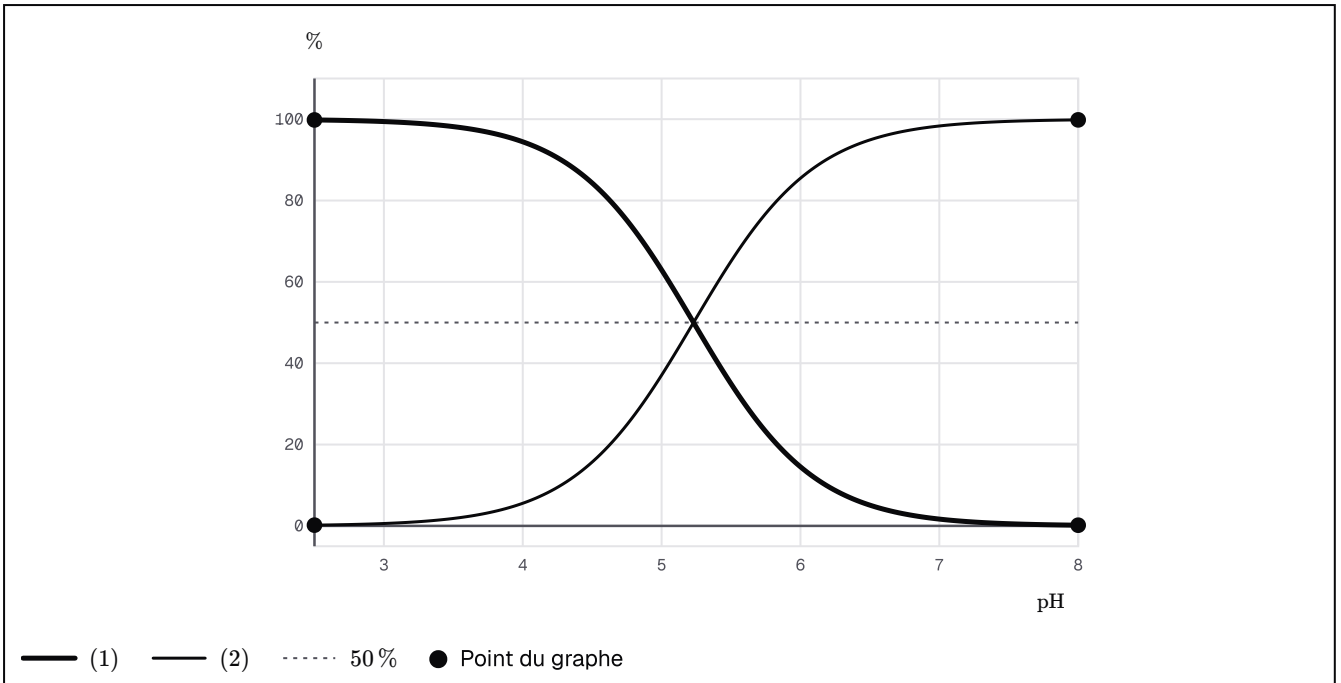


Diagramme de distribution du couple C5H5NH+/C5H5N à 25 °C : pourcentage de chaque forme en fonction du pH.

1.

Attribuer chaque courbe à une espèce du couple. Justifier.

INDICE

En milieu très acide, quelle forme du couple prédomine ?

CORRIGÉ

Pour un pH faible, la forme acide prédomine : la courbe (1), qui vaut près de $100\,\%$ aux petits pH, est celle de l'ion pyridinium.

La courbe (1) représente l'ion pyridinium $\mathrm{C_5H_5NH^+}$, la courbe (2) la pyridine $\mathrm{C_5H_5N}$.

2.

Déterminer graphiquement le $\mathrm{p}K_A$ du couple.

INDICE

Que vaut le pH au point où les deux formes ont le même pourcentage ?

CORRIGÉ

Les deux courbes se coupent à $50\,\%$: en ce point, les deux formes ont la même concentration et $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A$.

La lecture graphique donne pour le couple $\mathrm{p}K_A \approx 5{,}2$.

3.

On admet $\mathrm{p}K_A = 5{,}23$. Calculer le pourcentage de pyridine dans une solution de pH $5{,}93$ et vérifier la lecture sur le document.

INDICE

Utiliser la relation qui donne le pourcentage de la forme basique en fonction du pH et du pKA.

CORRIGÉ

Pour la forme basique du couple :

$$\begin{aligned} &\%\,\mathrm{C_5H_5N} \\ &= \frac{100}{1 + 10^{\,5{,}23 - 5{,}93}} \\ &\approx 83 \end{aligned}$$

La pyridine représente environ $83\,\%$ du couple dans la solution de pH $5{,}93$, ce que confirme la courbe (2) à cette abscisse.

4.

À partir de quel pH la pyridine représente-t-elle au moins $90\,\%$ du couple ?

INDICE

Traduire « 90 % de forme basique » par un rapport entre les concentrations des deux formes.

CORRIGÉ

$90\,\%$ de pyridine pour $10\,\%$ d'ion pyridinium : il faut $[\mathrm{C_5H_5N}] \geq 9\,[\mathrm{C_5H_5NH^+}]$, soit :

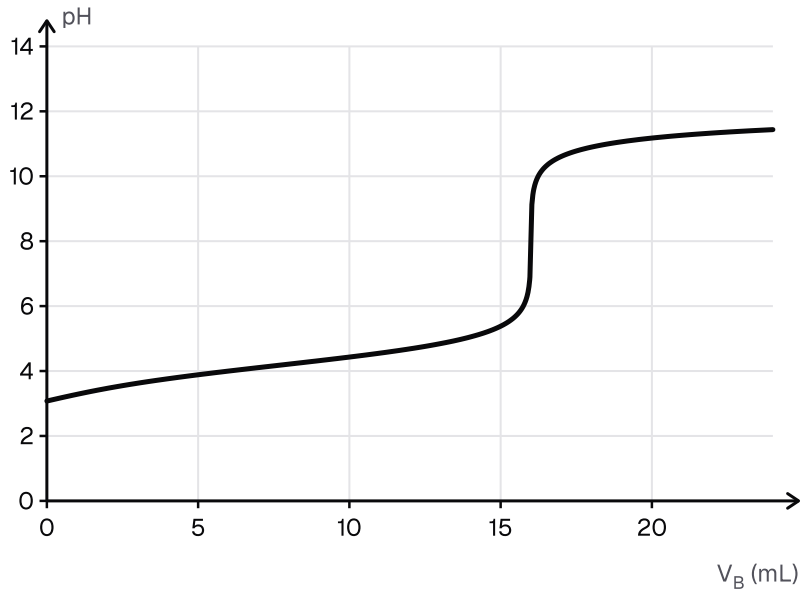
$$\begin{aligned} \mathrm{pH} &\geq \mathrm{p}K_A + \log 9 \\ &\geq 5{,}23 + 0{,}95 \\ &\geq 6{,}18 \end{aligned}$$

La pyridine représente au moins $90\,\%$ du couple pour un pH supérieur ou égal à $6{,}18$.

Exercice 5

Titrage pH-métrique de l'acide benzoïque

On titre $V_A = 20{,}0\,\mathrm{mL}$ d'une solution d'acide benzoïque $\mathrm{C_6H_5COOH}$, de concentration C_A inconnue, par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1{,}50 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$. Le document donne la courbe $\mathrm{pH} = f(V)$ relevée au pH-mètre à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$.



Titrage de 20,0 mL d'une solution d'acide benzoïque par l'hydroxyde de sodium à 1,50×10⁻² mol/L : pH en fonction du volume versé.

1.

Écrire l'équation de la réaction de titrage.

INDICE

Quelle espèce de la solution titrante réagit avec l'acide benzoïque ? La réaction est-elle totale ?

CORRIGÉ

Les ions hydroxyde versés réagissent totalement avec l'acide benzoïque :

$$\mathrm{C_6H_5COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \longrightarrow C_6H_5COO^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}}$$

Cette équation, à une seule flèche, est celle du titrage de l'acide benzoïque.

2.

Citer la verrerie qui sert à prélever V_A et celle qui contient la solution titrante, puis décrire la conduite des mesures.

INDICE

Penser au prélèvement précis, à l'agitation et au pas des ajouts.

CORRIGÉ

On prélève V_A à la pipette jaugée de $20{,}0\ \mathrm{mL}$, munie d'une propipette, et on le verse dans un bécher posé sur un agitateur magnétique. La solution d'hydroxyde de sodium remplit une burette graduée de $25\ \mathrm{mL}$. On plonge la sonde du pH-mètre étalonné et on relève le pH après chaque ajout, en ajoutant par $0{,}5\ \mathrm{mL}$ ou moins au voisinage du saut de pH.

Ainsi, le volume titré est prélevé à la pipette jaugée et la solution titrante est versée depuis une burette graduée.

3.

Lire sur la courbe, par la méthode des tangentes parallèles, le volume V_E versé à l'équivalence.

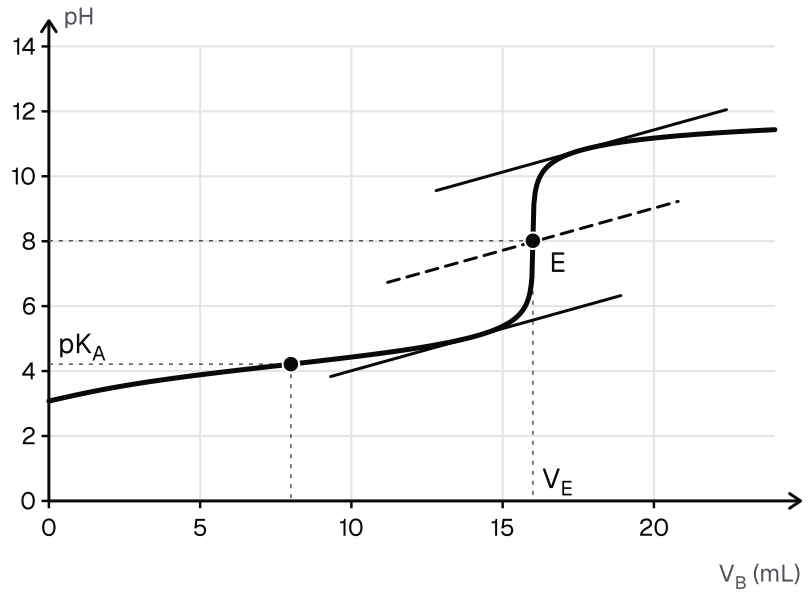
INDICE

Tracer deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut, puis la parallèle équidistante.

CORRIGÉ

On trace deux tangentes à la courbe, parallèles entre elles, l'une avant le saut de pH et l'autre après ; la droite parallèle placée à égale distance des deux coupe la courbe au point d'équivalence E, où $\mathrm{pH}_E \approx 8{,}0$.

La lecture graphique donne pour le volume versé à l'équivalence $V_E \approx 16{,}0\ \mathrm{mL}$.



Méthode des tangentes parallèles : VE ≈ 16,0 mL, pH à l'équivalence ≈ 8,01 ; demi-équivalence à 8,0 mL, pH ≈ 4,21.

Équivalence E : V_E ≈ 16 mL, pH ≈ 8,01.

Demi-équivalence : volume ≈ 8 mL, pH ≈ 4,21, voisin de $\mathrm{p}K_A$ = 4,2.

Méthode des tangentes parallèles : la parallèle équidistante coupe la courbe en un volume lu ≈ 16 mL ; lecture graphique.

4.

Établir le tableau d'avancement à l'équivalence ; en déduire C_A.

INDICE

Quelles quantités sont épuisées à l'équivalence ?

CORRIGÉ

État	$\mathrm{C_6H_5COOH}$	$\mathrm{HO^-}$	$\mathrm{C_6H_5COO^-}$
initial	$C_A V_A$	$C_B V_E$	0
équivalence	$C_A V_A - x_E$	$C_B V_E - x_E$	x_E

Les deux réactifs sont épuisés : $x_E = C_A V_A = C_B V_E$.

$$\begin{aligned} C_A &= \frac{C_B V_E}{V_A} \\ &= \frac{1{,}50 \times 10^{-2} \times 16{,}0}{20{,}0} \\ &= 1{,}20 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}} \end{aligned}$$

La concentration de la solution d'acide benzoïque vaut $C_A = 1{,}20 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

5.

Déterminer graphiquement le $\mathrm{p}K_A$ du couple $\mathrm{C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-}$.

INDICE

Pour quel volume versé le pH d'un acide faible titré est-il égal au $\mathrm{p}K_A$?

CORRIGÉ

La demi-équivalence correspond à $\dfrac{V_E}{2} \approx 8{,}0\,\mathrm{mL}$; le pH lu en ce point vaut environ $4{,}2$. L'acide benzoïque est faible et titré par une base forte : ce pH est le $\mathrm{p}K_A$.

Pour le couple de l'acide benzoïque, la lecture graphique donne $\mathrm{p}K_A \approx 4{,}2$.

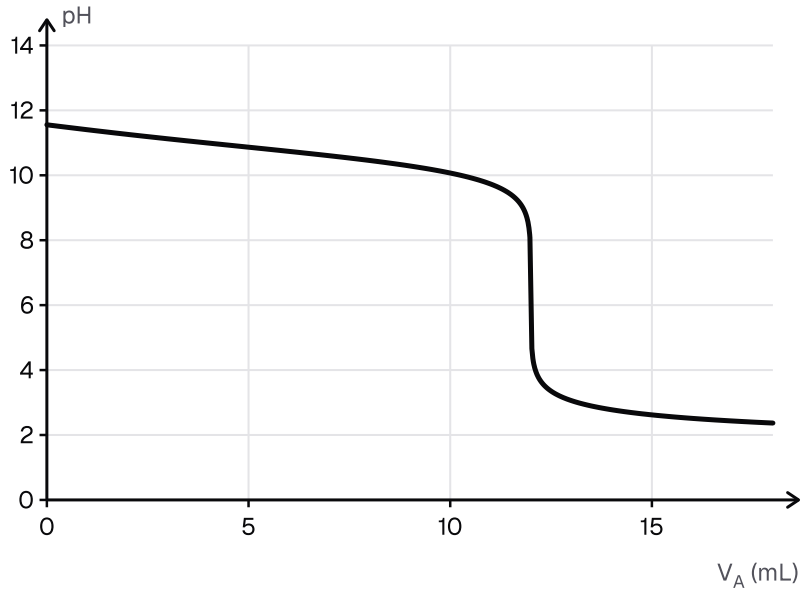
Exercice 6

Titrage de l'éthylamine par l'acide chlorhydrique

On titre $V_B = 10{,}0\,\text{mL}$ d'une solution d'éthylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, de concentration C_B inconnue, par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 2{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le document donne la courbe obtenue à $25\,^\circ\text{C}$.

Données :

- $\text{p}K_A(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+/\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2) = 10{,}8$;
- zones de virage : rouge de méthyle de $4{,}2$ à $6{,}2$, bleu de bromothymol de $6{,}0$ à $7{,}6$, thymolphtaléine de $9{,}3$ à $10{,}5$.



Titrage de 10,0 mL d'une solution d'éthylamine par l'acide chlorhydrique à 2,00×10⁻² mol/L : pH en fonction du volume versé.

1.

Décrire le protocole du titrage : prélèvement, montage et conduite des mesures.

INDICE

Nommer chaque instrument et dire à quoi il sert.

CORRIGÉ

On prélève $V_B = 10{,}0\,\text{mL}$ de solution d'éthylamine à la pipette jaugée et on les verse dans un bécher, avec un barreau aimanté, sur un agitateur magnétique. On remplit une burette graduée, rincée avec la solution d'acide chlorhydrique, et on ajuste le zéro. On plonge la sonde du pH-mètre, étalonné au préalable, sans qu'elle touche le barreau. On verse l'acide millilitre par millilitre en notant le pH, puis par petits volumes autour du saut de pH.

Le titrage se conduit donc avec une pipette jaugée, une burette graduée, un agitateur magnétique et un pH-mètre étalonné.

2.

Écrire l'équation de la réaction de titrage.

INDICE

Quelle espèce acide la solution d'acide chlorhydrique apporte-t-elle ?

CORRIGÉ

Les ions oxonium apportés réagissent totalement avec l'éthylamine :

$$\begin{aligned}&\mathrm{C_2H_5NH_{2\,(aq)}}\\&+\mathrm{H_3O^+_{(aq)}}\\&\longrightarrow \mathrm{C_2H_5NH^+_{3\,(aq)}}\\&+\mathrm{H_2O_{(\ell)}}\end{aligned}$$

C'est l'équation de la réaction de titrage de l'éthylamine.

3.

Déterminer V_E par la méthode des tangentes parallèles, puis calculer C_B à l'aide d'un tableau d'avancement.

INDICE

Une fois l'équivalence repérée, chercher les quantités qui s'annulent dans le tableau.

CORRIGÉ

Lecture graphique. La méthode des tangentes parallèles donne $V_E \approx 12{,}0\,\text{mL}$.

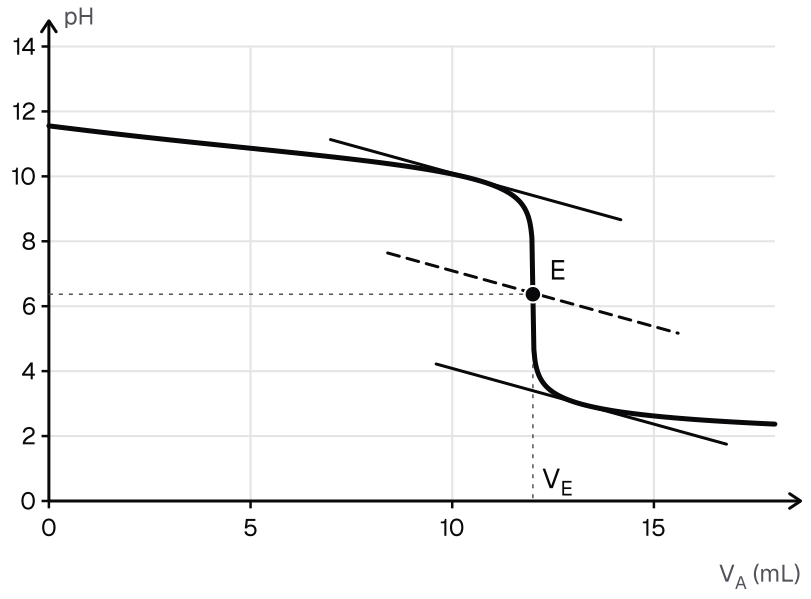
Tableau d'avancement.

État	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	H_3O^+	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$
initial	$C_B V_B$	$C_A V_E$	0
équivalence	$C_B V_B - x_E$	$C_A V_E - x_E$	x_E

Concentration. À l'équivalence, $x_E = C_B V_B = C_A V_E$:

$$\begin{aligned} C_B &= \frac{C_A V_E}{V_B} \\ &= \frac{2{,}00 \times 10^{-2} \times 12{,}0}{10{,}0} \\ &= 2{,}40 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

La concentration de la solution d'éthylamine vaut $C_B = 2{,}40 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Méthode des tangentes parallèles : VE ≈ 12,0 mL et pH à l'équivalence ≈ 6,37.

Équivalence E : V_E ≈ 12 mL, pH ≈ 6,37.

Méthode des tangentes parallèles : la parallèle équidistante coupe la courbe en un volume lu ≈ 12 mL ; lecture graphique.

4.

Lire le pH à l'équivalence. Pourquoi est-il inférieur à 7 ?

INDICE

Quelle espèce acido-basique contient la solution à l'équivalence ?

CORRIGÉ

La lecture graphique donne $\mathrm{pH}_E \approx 6{,}4$. À l'équivalence, l'éthylamine a été entièrement transformée en ions éthylammonium $\mathrm{C_2H_5NH_3^+}$, acides.

Le pH à l'équivalence vaut environ $6{,}4$: il est inférieur à 7 parce que la solution contient alors l'acide $\mathrm{C_2H_5NH_3^+}$.

5.

Choisir l'indicateur coloré adapté à ce titrage. Justifier.

INDICE

Quelle zone de virage contient le pH à l'équivalence ?

CORRIGÉ

Seule la zone de virage du bleu de bromothymol, de $6{,}0$ à $7{,}6$, contient $\mathrm{pH}_E \approx 6{,}4$. Le rouge de méthyle virerait après l'équivalence et la thymolphtaléine avant.

Le bleu de bromothymol est l'indicateur adapté à ce titrage.

Exercice 7

Titrage colorimétrique d'un acide nitrique commercial

L'étiquette d'une solution commerciale S_0 d'acide nitrique $\mathrm{HNO_3}$, acide fort, indique une masse volumique $\rho = 1{,}21\,\mathrm{g\cdot mL^{-1}}$. On prépare une solution S_1 cent fois plus diluée, puis on titre $V_1 = 20{,}0\,\mathrm{mL}$ de S_1 par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 0{,}100\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, en présence de quelques gouttes d'indicateur coloré. Le virage a lieu pour $V_E = 13{,}8\,\mathrm{mL}$.

Donnée : $M(\mathrm{HNO_3}) = 63{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$. Le tableau donne les indicateurs disponibles à $25\,^\circ\mathrm{C}$.

Indicateur	Zone de virage	Teintes acide / basique
hélianthine	$3{,}1$ à $4{,}4$	rouge / jaune
bleu de bromothymol	$6{,}0$ à $7{,}6$	jaune / bleu
thymolphtaléine	$9{,}3$ à $10{,}5$	incolore / bleu

1.

Décrire la préparation de S_1 : verrerie, volumes et précautions.

INDICE

Diluer cent fois : comment choisir le volume de la fiole et celui de la pipette ?

CORRIGÉ

Avec des gants et des lunettes, on prélève $10{,}0\,\mathrm{mL}$ de S_0 à la pipette jaugée munie d'une propipette. On les verse dans une fiole jaugée de $1{,}000\,\mathrm{L}$ contenant déjà de l'eau distillée (on verse l'acide dans l'eau, jamais l'inverse), on complète jusqu'au trait de jauge et on homogénéise.

La solution S_1 s'obtient donc en diluant $10{,}0\,\mathrm{mL}$ de S_0 dans une fiole jaugée de $1{,}000\,\mathrm{L}$, rapport des volumes égal à 100.

2.

Écrire l'équation de la réaction de titrage, justifier le choix du bleu de bromothymol et décrire son changement de teinte.

INDICE

Quelles espèces la solution contient-elle à l'équivalence ? Le pH monte-t-il ou descend-il ?

CORRIGÉ

Les ions oxonium de S_1 réagissent avec les ions hydroxyde versés :

$$\begin{aligned}&\mathrm{H_3O^+_{(aq)}}\\&+\,\mathrm{HO^-_{(aq)}}\\&\longrightarrow 2\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}}\end{aligned}$$

À l'équivalence, la solution ne contient que des ions $\mathrm{Na^+}$ et $\mathrm{NO_3^-}$, sans effet sur le pH : $\mathrm{pH}_E = 7$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$. Cette valeur appartient à la zone de virage du bleu de bromothymol, et à aucune autre zone du tableau.

Le bleu de bromothymol convient ; le pH augmente pendant le titrage, et la solution passe du jaune au bleu à l'équivalence.

3.

Compléter un tableau d'avancement pour l'état d'équivalence, puis calculer la concentration C_1 de S_1.

INDICE

Quelles quantités sont nulles à l'équivalence ?

CORRIGÉ

État	$\mathrm{H_3O^+}$	$\mathrm{HO^-}$	$\mathrm{H_2O}$
initial	C_1V_1	C_BV_E	en excès
équivalence	$C_1V_1 - x_E$	$C_BV_E - x_E$	en excès

L'eau, solvant, est en excès. Les deux réactifs sont épuisés : $C_1V_1 = C_BV_E$.

$$\begin{aligned}C_1 &= \frac{C_BV_E}{V_1}\\&= \frac{0{,}100 \times 13{,}8}{20{,}0}\\&= 6{,}90\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}\end{aligned}$$

La concentration de la solution S_1 vaut $C_1 = 6{,}90\times10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

4.

En déduire la concentration C_0 de S_0, puis le pourcentage massique d'acide nitrique dans S_0.

INDICE

Raisonner sur un litre de S_0 : que vaut sa masse ?

CORRIGÉ

Concentration de S_0. S_1 est cent fois plus diluée : $C_0 = 100\,C_1 = 6{,}90\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Masse d'acide dans un litre de S_0.

$$\begin{aligned} m &= C_0 \cdot V \cdot M \\ &= 6{,}90 \times 1{,}000 \\ &\quad \times 63{,}0 \\ &= 435\,\text{g} \end{aligned}$$

Pourcentage massique. La masse d'un litre de S_0 vaut $1{,}21 \times 1\,000 = 1\,210\,\text{g}$; on garde la valeur non arrondie $m = 434{,}7\,\text{g}$:

$$\begin{aligned} p &= \frac{434{,}7}{1\,210} \times 100 \\ &= 35{,}9\,\% \end{aligned}$$

La concentration de S_0 vaut $C_0 = 6{,}90\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et son pourcentage massique en acide nitrique vaut $35{,}9\,\%$.