BURHAN

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

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

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

Chapitre	Palier	Exercices
Transformations associées aux réactions acido-basiques en solution aqueuse	Niveau examen	5

Exercice 1 6,75 pts

Détartrant à l'acide lactique : force de l'acide et titrage

Un détartrant pour cafetière contient de l'acide lactique, noté AH, du couple AH/A^-. La partie 1 étudie la force de cet acide sur une solution de concentration connue ; la partie 2 dose le détartrant par un titrage suivi au pH-mètre. Les deux parties sont indépendantes ; toutes les mesures sont faites à $25\,^\circ\mathrm{C}$.

1. 0,5 pts

Partie 1 : force de l'acide lactique

Une solution S_1 d'acide lactique a une concentration apportée $C_1 = 1{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$; son pH mesuré vaut $2{,}96$.

Données :

- $\mathrm{p}K_A(\mathrm{AH}/\mathrm{A}^-) = 3{,}86$;
- $10^{-3{,}86} \approx 1{,}38 \times 10^{-4}$;
- $10^{-2{,}96} \approx 1{,}10 \times 10^{-3}$;
- $10^{-0{,}90} \approx 0{,}126$.

Écrire l'équation de la réaction de l'acide lactique avec l'eau et l'expression de la constante d'acidité K_A du couple.

INDICE

L'acide cède un proton à une molécule d'eau ; le solvant n'apparaît pas dans la constante.

CORRIGÉ

L'acide lactique cède un proton à l'eau :

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

$$K_A = \frac{[\mathrm{A^-}]\,[\mathrm{H_3O^+}]}{[\mathrm{AH}]}$$

La réaction de l'acide lactique avec l'eau et la constante K_A de son couple s'écrivent ainsi.

2. 0,5 pts

Calculer K_A.

INDICE

Comment passe-t-on du $\mathrm{p}K_A$ à K_A ? Combien de chiffres significatifs garder ?

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} K_A &= 10^{-\mathrm{p}K_A} \\ &= 10^{-3{,}86} \\ &\approx 1{,}4 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

Le $\mathrm{p}K_A$ a deux décimales : K_A garde deux chiffres significatifs.

La constante d'acidité du couple de l'acide lactique vaut $K_A \approx 1{,}4 \times 10^{-4}$.

3. 0,5 pts

Quelle forme du couple prédomine dans S_1 ? Justifier.

INDICE

Situer le pH de S_1 par rapport au $\mathrm{p}K_A$ du couple.

CORRIGÉ

$2{,}96 < 3{,}86$: le pH de S_1 est inférieur au $\mathrm{p}K_A$, la solution est dans le domaine de la forme acide.

Dans S_1, l'acide lactique AH prédomine sur l'ion lactate A^-.

4. 1 pts

Calculer le rapport $\dfrac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{AH}]}$ dans S_1, puis en déduire, sans tableau d'avancement, le taux d'avancement final τ de la réaction de l'acide lactique avec l'eau. Vérifier ce résultat à l'aide de $[\mathrm{H_3O^+}]$ et conclure sur la force de l'acide.

INDICE

Les deux formes du couple se partagent la concentration apportée C_1. Quelle forme renseigne sur la quantité d'acide qui a réagi ?

CORRIGÉ

Rapport des deux formes.

$$\begin{aligned}\frac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{AH}]} &= 10^{\,\mathrm{pH}-\mathrm{p}K_A} \\ &= 10^{\,2{,}96-3{,}86} \\ &\approx 0{,}126\end{aligned}$$

Taux d'avancement final. Chaque ion A^- provient d'une molécule d'acide qui a réagi, et $[\mathrm{A}^-]+[\mathrm{AH}]=C_1$:

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{AH}]+[\mathrm{A}^-]} \\ &= \frac{0{,}126}{1{,}126} \\ &\approx 0{,}11\end{aligned}$$

Vérification. En négligeant l'autoprotolyse de l'eau, $[\mathrm{A}^-]=[\mathrm{H_3O^+}]$:

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{10^{-\mathrm{pH}}}{C_1} \\ &= \frac{10^{-2{,}96}}{1{,}0\times10^{-2}} \\ &\approx 0{,}11\end{aligned}$$

Les deux calculs concordent.

Le taux d'avancement final vaut $\tau \approx 0{,}11 < 1$: la réaction avec l'eau est limitée, l'acide lactique est un acide faible.

5. 0,5 pts

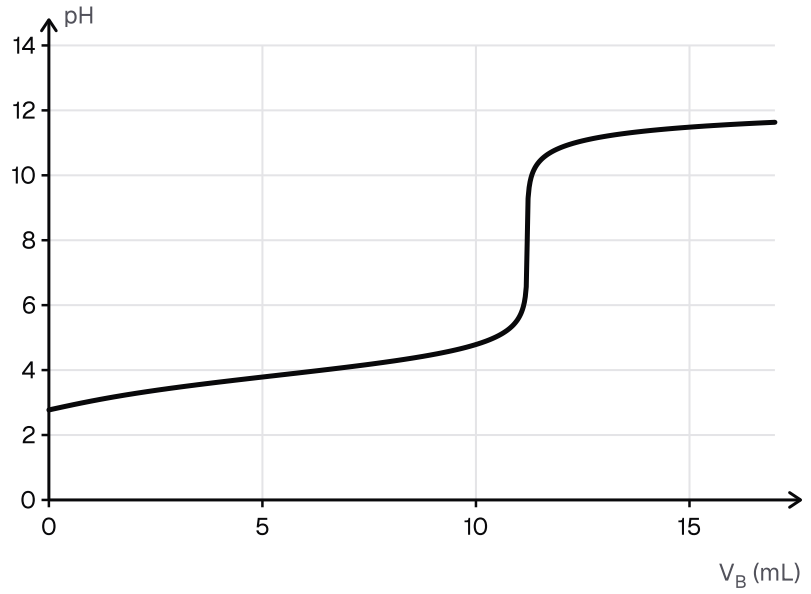
Partie 2 : titrage du détartrant

Le détartrant est dilué 100 fois. On titre $V_A = 10{,}0\,\text{mL}$ de la solution diluée S par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 2{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; un pH-mètre suit le pH (document).

Données :

- $M(\text{AH}) = 90{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- étiquette du détartrant : $200\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acide lactique, à $5\,\%$ près ;
- zones de virage : hélianthine de $3{,}1$ à $4{,}4$, rouge de crésol de $7{,}2$ à $8{,}8$, thymolphtaléine de $9{,}3$ à $10{,}5$.

Écrire l'équation de la réaction de titrage.



Titrage de 10,0 mL de détartrant dilué par l'hydroxyde de sodium à 2,00×10⁻² mol/L : pH en fonction du volume versé.

INDICE

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

CORRIGÉ

Les ions hydroxyde réagissent totalement avec l'acide lactique :

$$\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{A}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$$

Cette équation à une seule flèche est celle de la réaction de titrage du détartrant.

6. 1,25 pts

Déterminer V_E par la méthode des tangentes parallèles, puis calculer la concentration C_A de S à l'aide d'un tableau d'avancement écrit pour l'équivalence.

INDICE

Une fois l'équivalence repérée sur la courbe, se demander quelles quantités sont épuisées.

CORRIGÉ

Lecture graphique. La parallèle équidistante des deux tangentes parallèles coupe la courbe au point d'équivalence : $V_E \approx 11{,}2\,\text{mL}$.

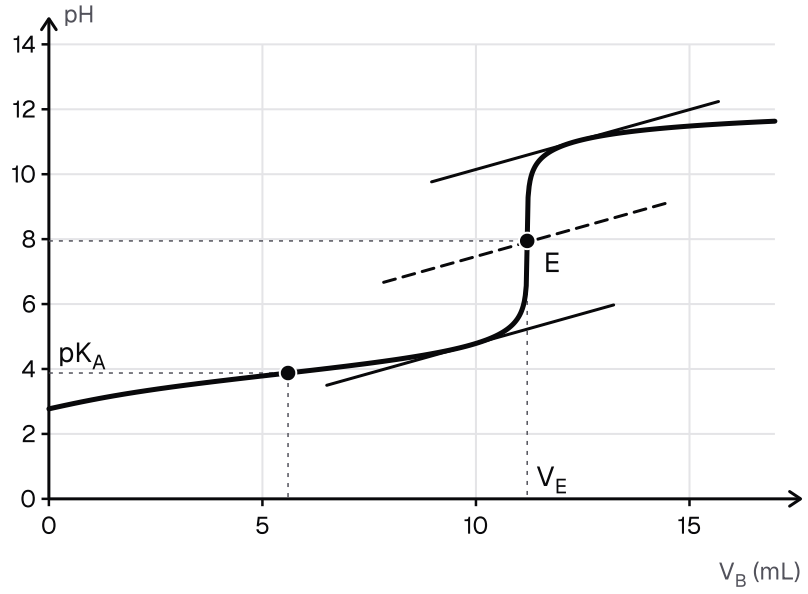
Tableau d'avancement.

État	AH	HO^-	A^-
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

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

$$\begin{aligned} C_A &= \frac{C_B V_E}{V_A} \\ &= \frac{2{,}00 \times 10^{-2} \times 11{,}2}{10{,}0} \\ &= 2{,}24 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Le volume versé à l'équivalence vaut $V_E \approx 11{,}2\,\text{mL}$ et la concentration de S vaut $C_A = 2{,}24 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Méthode des tangentes parallèles : VE ≈ 11,2 mL, pH à l'équivalence ≈ 7,94 ; à la demi-équivalence, pH ≈ 3,88.

Équivalence E : V_E ≈ 11,2 mL, pH ≈ 7,94.

Demi-équivalence : volume ≈ 5,6 mL, pH ≈ 3,88, voisin de $\mathrm{p}K_A$ = 3,86.

Méthode des tangentes parallèles : la parallèle équidistante coupe la courbe en un volume lu ≈ 11,2 mL ; lecture graphique.

7. `1,5 pts`

Le détartrant est-il conforme à son étiquette ? Justifier par un calcul.

INDICE

Remonter de la solution titrée au détartrant, puis passer de la concentration molaire à la concentration massique.

CORRIGÉ

Concentration du détartrant. S est cent fois plus diluée : $C_0 = 100\,C_A = 2{,}24\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$.

Concentration massique.

$$\begin{aligned} C_m &= C_0 \cdot M \\ &= 2{,}24 \times 90{,}0 \\ &= 202\,\mathrm{g\cdot L^{-1}} \end{aligned}$$

Comparaison. À $5\,\%$ près, l'étiquette admet de 190 à $210\,\mathrm{g\cdot L^{-1}}$, et $202\,\mathrm{g\cdot L^{-1}}$ appartient à cet intervalle.

Le détartrant, à $202\,\mathrm{g\cdot L^{-1}}$ d'acide lactique, est conforme à son étiquette.

8. 0,5 pts

Quel indicateur coloré permettrait de repérer l'équivalence sans pH-mètre ? Justifier à l'aide de la courbe.

INDICE

Lire sur la courbe le pH au point d'équivalence.

CORRIGÉ

La courbe donne $\mathrm{pH}_E \approx 7{,}9$. Seule la zone de virage du rouge de crésol, de $7{,}2$ à $8{,}8$, contient cette valeur.

Le rouge de crésol est l'indicateur coloré qui convient pour ce titrage.

9. 0,5 pts

Expliquer pourquoi le pH à l'équivalence est supérieur à 7.

INDICE

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

CORRIGÉ

À l'équivalence, tout l'acide lactique a été transformé en ions lactate A^-, base conjuguée d'un acide faible ; les ions sodium n'ont aucune propriété acido-basique.

La présence de la base A^- rend la solution basique à l'équivalence : $\mathrm{pH}_E > 7$.

Exercice 2 6 pts

Comprimé de vitamine C : formes de l'acide et titrage

L'acide ascorbique $\mathrm{C_6H_8O_6}$, ou vitamine C, est l'acide du couple $\mathrm{C_6H_8O_6/C_6H_7O_6^-}$, de $\mathrm{p}K_A = 4{,}10$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$; on le traite ici comme un monoacide. Un comprimé porte la mention « vitamine C 500 mg ». La partie 1 étudie les formes de l'acide selon le pH du milieu ; la partie 2 dose un comprimé. Les deux parties sont indépendantes.

1. 0,5 pts

Partie 1 : formes de l'acide ascorbique

Dans l'estomac, $\mathrm{pH} \approx 2$; dans l'intestin, $\mathrm{pH} \approx 7$.

Tracer le diagramme de prédominance du couple, puis indiquer la forme qui prédomine dans chacun de ces deux milieux.

INDICE

Le $\mathrm{p}K_A$ sépare l'axe des pH en deux domaines : lequel est celui de la forme acide ?

CORRIGÉ

Le $\mathrm{p}K_A = 4{,}10$ sépare deux domaines : la forme acide $\mathrm{C_6H_8O_6}$ à gauche, l'ion ascorbate $\mathrm{C_6H_7O_6^-}$ à droite.

Dans l'estomac, $2 < 4{,}10$; dans l'intestin, $7 > 4{,}10$.

L'acide ascorbique prédomine dans l'estomac, l'ion ascorbate dans l'intestin.

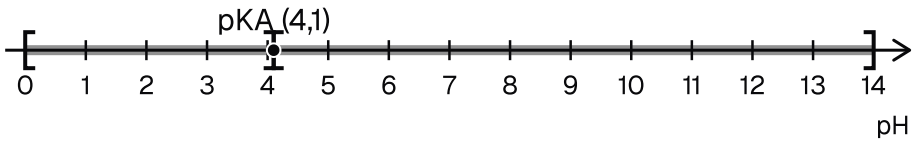


Diagramme de prédominance du couple de l'acide ascorbique à 25 °C (pKA = 4,10).

2. 0,5 pts

Calculer le rapport $\dfrac{[\mathrm{C_6H_7O_6^-}]}{[\mathrm{C_6H_8O_6}]}$ dans un milieu de pH $7{,}1$.

INDICE

Quelle relation relie le pH, le $\mathrm{p}K_A$ et le rapport des concentrations des deux formes ?

CORRIGÉ

$$\frac{[\mathrm{C_6H_7O_6^-}]}{[\mathrm{C_6H_8O_6}]} = 10^{\,7{,}1-4{,}10} \approx 1 \times 10^{3}$$

La différence des deux valeurs a une décimale : le rapport garde un chiffre significatif.

Dans un milieu de pH $7{,}1$, l'ion ascorbate est environ mille fois plus concentré que l'acide ascorbique.

3. 0,5 pts

Calculer le pourcentage de la forme acide dans une solution de pH $4{,}60$. On donne $10^{0{,}50} \approx 3{,}16$.

INDICE

Le pourcentage de la forme acide s'obtient à partir de celui de la forme basique, ou directement par une relation analogue.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} &\%\,\mathrm{C_6H_8O_6} \\ &= \frac{100}{1 + 10^{\,4{,}60 - 4{,}10}} \\ &= \frac{100}{1 + 3{,}16} \\ &\approx 24 \end{aligned}$$

La forme acide représente environ $24\,\%$ du couple dans la solution de pH $4{,}60$, l'ion ascorbate environ $76\,\%$.

4. 0,75 pts

Dans un jus de fruit, $80\,\%$ de la vitamine C est sous forme acide. Déterminer le pH de ce jus. On donne $\log 4 \approx 0{,}60$.

INDICE

Traduire les deux pourcentages en un rapport des concentrations des deux formes.

CORRIGÉ

Le jus contient $20\,\%$ d'ion ascorbate pour $80\,\%$ d'acide : $\dfrac{[\mathrm{C_6H_7O_6^-}]}{[\mathrm{C_6H_8O_6}]} = \dfrac{20}{80} = \dfrac{1}{4}$.

$$\begin{aligned} \mathrm{pH} &= \mathrm{p}K_A + \log \frac{1}{4} \\ &= 4{,}10 - \log 4 \\ &= 4{,}10 - 0{,}60 \\ &= 3{,}50 \end{aligned}$$

Le pH du jus de fruit vaut $3{,}50$.

5. `0,5 pts`

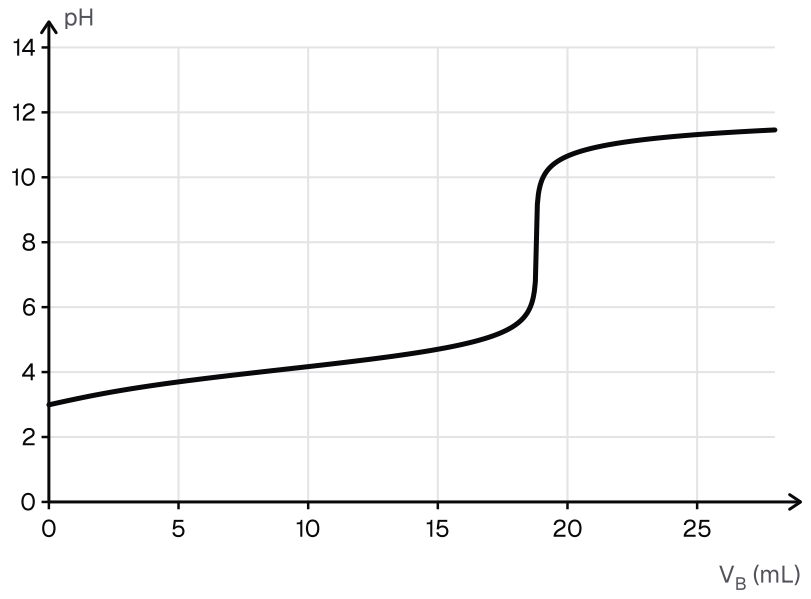
Partie 2 : vitamine C d'un comprimé

On broie un comprimé et on dissout la poudre dans une fiole jaugée de $200{,}0\,\mathrm{mL}$ complétée à l'eau distillée. On titre $V_A = 20{,}0\,\mathrm{mL}$ de cette solution 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 obtenue au pH-mètre.

Données :

- $M(\mathrm{C_6H_8O_6}) = 176{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$;
- l'indication de l'étiquette est respectée si la masse d'acide ascorbique s'écarte de $500\,\mathrm{mg}$ de $5\,\%$ au plus.

Écrire l'équation de la réaction de titrage.



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

INDICE

La réaction de titrage est totale : combien de flèches dans son équation ?

CORRIGÉ

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

$$\mathrm{C_6H_8O_{6\,(aq)} + HO^-_{(aq)} \longrightarrow C_6H_7O^-_{6\,(aq)} + H_2O_{(\ell)}}$$

Cette équation est celle de la réaction de titrage de la vitamine C.

6. 0,5 pts

Préciser la verrerie utilisée pour préparer la solution du comprimé et pour prélever le volume titré.

INDICE

Un volume de solution précis se prépare et se prélève avec une verrerie jaugée.

CORRIGÉ

Le comprimé est broyé dans un mortier ; la poudre est introduite dans la fiole jaugée de $200{,}0\,\text{mL}$, dissoute dans un peu d'eau distillée, puis la fiole est complétée jusqu'au trait de jauge et agitée. Le volume $V_A = 20{,}0\,\text{mL}$ est prélevé à la pipette jaugée munie d'une propipette.

La solution du comprimé se prépare donc dans une fiole jaugée, et le volume titré se prélève à la pipette jaugée.

7. 1,25 pts

Déterminer V_E sur la courbe du document, puis, à l'aide d'un tableau d'avancement écrit pour l'équivalence, la quantité n_A d'acide ascorbique dans le volume titré.

INDICE

Repérer l'équivalence par une construction, puis chercher quelles quantités sont nulles dans l'état d'équivalence du tableau.

CORRIGÉ

Lecture graphique. La parallèle équidistante des deux tangentes parallèles coupe la courbe au point d'équivalence : $V_E \approx 18{,}8\,\text{mL}$.

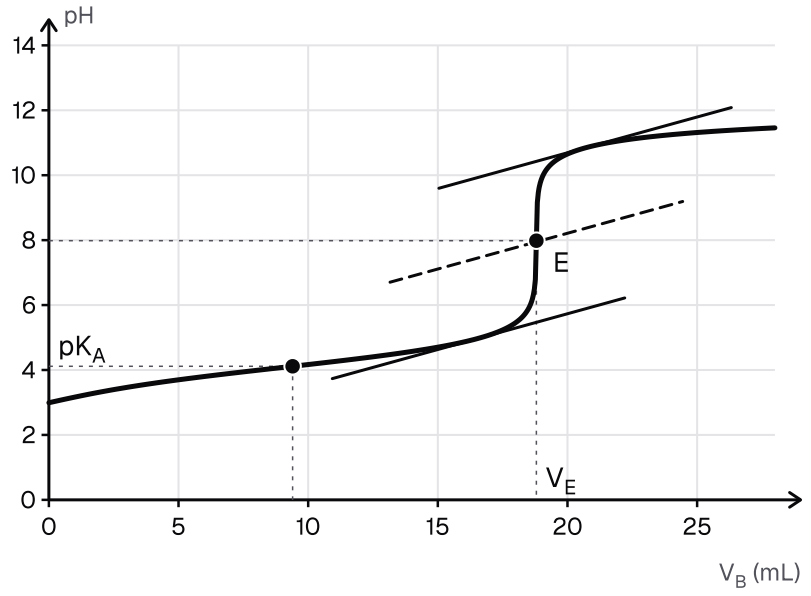
Tableau d'avancement.

État	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	HO^-	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6^-$
initial	n_A	$C_B V_E$	0
équivalence	$n_A - x_E$	$C_B V_E - x_E$	x_E

Quantité titrée. Les deux réactifs sont épuisés : $x_E = n_A = C_B V_E$, avec $V_E = 0{,}0188\,\text{L}$.

$$\begin{aligned} n_A &= C_B V_E \\ &= 1{,}50 \times 10^{-2} \times 0{,}0188 \\ &= 2{,}82 \times 10^{-4}\,\text{mol} \end{aligned}$$

Le volume équivalent vaut $V_E \approx 18{,}8\,\text{mL}$ et le volume titré contient $n_A = 2{,}82 \times 10^{-4}\,\text{mol}$ d'acide ascorbique.



Méthode des tangentes parallèles : VE ≈ 18,8 mL, pH à l'équivalence ≈ 7,98 ; à la demi-équivalence, pH ≈ 4,11.

Équivalence E : V_E ≈ 18,8 mL, pH ≈ 7,98.

Demi-équivalence : volume ≈ 9,4 mL, pH ≈ 4,11, voisin de $\mathrm{p}K_A$ = 4,1.

Méthode des tangentes parallèles : la parallèle équidistante coupe la courbe en un volume lu ≈ 18,8 mL ; lecture graphique.

8. 1,5 pts

Calculer la masse d'acide ascorbique contenue dans le comprimé. L'indication de l'étiquette est-elle respectée ?

INDICE

Comparer le volume de la fiole au volume titré, puis passer de la quantité de matière à la masse.

CORRIGÉ

Quantité dans le comprimé. La fiole de $200{,}0\,\mathrm{mL}$ contient dix fois le volume titré : $n = 10\,n_A = 2{,}82 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$.

Masse.

$$\begin{aligned} m &= n \cdot M \\ &= 2{,}82 \times 10^{-3} \times 176{,}0 \\ &= 0{,}496\,\mathrm{g} \end{aligned}$$

Comparaison. $5\,\%$ de $500\,\mathrm{mg}$ valent $25\,\mathrm{mg}$: la masse doit être comprise entre 475 et $525\,\mathrm{mg}$.

Le comprimé contient $496\,\mathrm{mg}$ d'acide ascorbique : l'indication de l'étiquette est respectée.

Exercice 3 6,25 pts

Déboucheur à l'hydroxyde de sodium : dilution et titrage

Un déboucheur liquide S_0 est une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, très corrosive. On la dilue 200 fois pour obtenir la solution S_1. La partie 1 exploite une mesure du pH de S_1 ; la partie 2, indépendante de la première, exploite le titrage pH-métrique de S_1. Données à $25\,^\circ\mathrm{C}$: $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$; $10^{-12{,}30} \approx 5{,}01 \times 10^{-13}$; l'hydroxyde de sodium est entièrement dissocié dans l'eau.

1. 0,5 pts

Partie 1 : pH et dilution

Le pH de S_1 vaut $12{,}30$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$.

Écrire l'équation de l'autoprotolyse de l'eau et donner l'expression du produit ionique K_e.

INDICE

Deux molécules d'eau échangent un proton : quels ions se forment ?

CORRIGÉ

Une molécule d'eau cède un proton à une autre :

$$2\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} \rightleftharpoons \mathrm{H_3O^+_{(aq)}} + \mathrm{HO^-_{(aq)}}$$

$$K_e = [\mathrm{H_3O^+}] \cdot [\mathrm{HO^-}]$$

Le produit ionique de l'eau s'écrit $K_e = [\mathrm{H_3O^+}] \cdot [\mathrm{HO^-}]$ et vaut $1{,}0 \times 10^{-14}$ à $25\,^\circ\mathrm{C}$.

2. 0,75 pts

Calculer $[\mathrm{H_3O^+}]$ puis $[\mathrm{HO^-}]$ dans S_1, et en déduire la concentration apportée C_1 de S_1.

INDICE

Passer du pH à $[\mathrm{H_3O^+}]$, puis utiliser le produit ionique de l'eau.

CORRIGÉ

$$[\mathrm{H_3O^+}] = 10^{-\mathrm{pH}} = 10^{-12{,}30} = 5{,}0 \times 10^{-13}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

$$[\mathrm{HO^-}] = \frac{K_e}{[\mathrm{H_3O^+}]} = \frac{1{,}0 \times 10^{-14}}{5{,}0 \times 10^{-13}} = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

La dissociation est totale ; deux décimales au pH donnent deux chiffres significatifs.

S_1 contient $[\mathrm{HO^-}] = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$: sa concentration apportée vaut $C_1 = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

3. 0,5 pts

En déduire la concentration C_0 du déboucheur.

INDICE

Combien de fois S_0 est-elle plus concentrée que S_1 ?

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} C_0 &= 200\,C_1 \\ &= 200 \times 2{,}0 \times 10^{-2} \\ &= 4{,}0\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

La concentration du déboucheur vaut $C_0 = 4{,}0\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

4. 0,5 pts

Proposer un protocole pour préparer $1{,}000\,\text{L}$ de S_1 à partir de S_0, avec les précautions de sécurité.

INDICE

Calculer d'abord le volume de déboucheur à prélever, puis choisir la verrerie.

CORRIGÉ

On porte des gants et des lunettes de protection. On prélève $5{,}0\,\text{mL}$ de S_0 à la pipette jaugée munie d'une propipette, on les verse dans une fiole jaugée de $1{,}000\,\text{L}$ contenant de l'eau distillée, on complète jusqu'au trait de jauge et on homogénéise : $\dfrac{1\,000}{5{,}0} = 200$.

Pour préparer $1{,}000\,\text{L}$ de S_1, on dilue donc $5{,}0\,\text{mL}$ de S_0 dans une fiole jaugée, protégé par des gants et des lunettes.

5. 0,5 pts

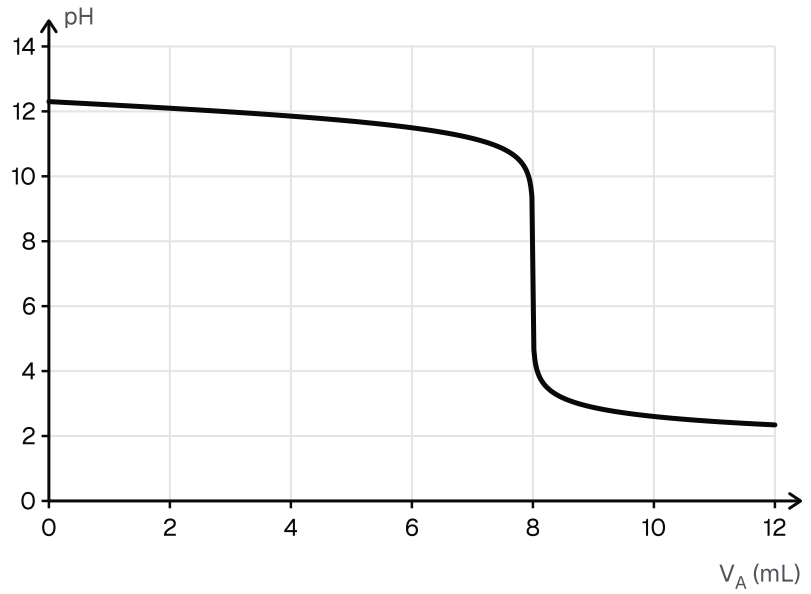
Partie 2 : titrage de la solution diluée

On titre $V_B = 10{,}0\,\text{mL}$ de S_1 par de l'acide chlorhydrique de concentration $C_A = 2{,}50 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; le pH-mètre donne la courbe du document.

Données :

- $M(\text{NaOH}) = 40{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- étiquette du déboucheur : pourcentage massique en hydroxyde de sodium $12{,}5\,\%$, masse volumique $1{,}28\,\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$;
- zones de virage et teintes (acide / basique) : hélianthine de $3{,}1$ à $4{,}4$ (rouge / jaune), bleu de bromothymol de $6{,}0$ à $7{,}6$ (jaune / bleu), phénolphtaléine de $8{,}2$ à $10{,}0$ (incolore / rose).

Écrire l'équation de la réaction de titrage.



Titrage de 10,0 mL de la solution S1 par l'acide chlorhydrique à 2,50×10⁻² mol/L : pH en fonction du volume versé.

INDICE

Quelle espèce l'acide chlorhydrique apporte-t-il, et quelle espèce contient la solution titrée ?

CORRIGÉ

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

$$\text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \longrightarrow 2\,\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$$

Cette réaction totale est la réaction de titrage de la solution diluée.

6. 1,25 pts

Déterminer V_E avec la méthode des tangentes, puis calculer C_1 à l'aide du tableau d'avancement de la réaction à l'équivalence.

INDICE

Repérer l'équivalence sur la courbe, puis écrire ce que deviennent les deux réactifs dans l'état d'équivalence.

CORRIGÉ

Lecture graphique. La parallèle équidistante des deux tangentes coupe la courbe au point d'équivalence : $V_E \approx 8{,}0\,\text{mL}$.

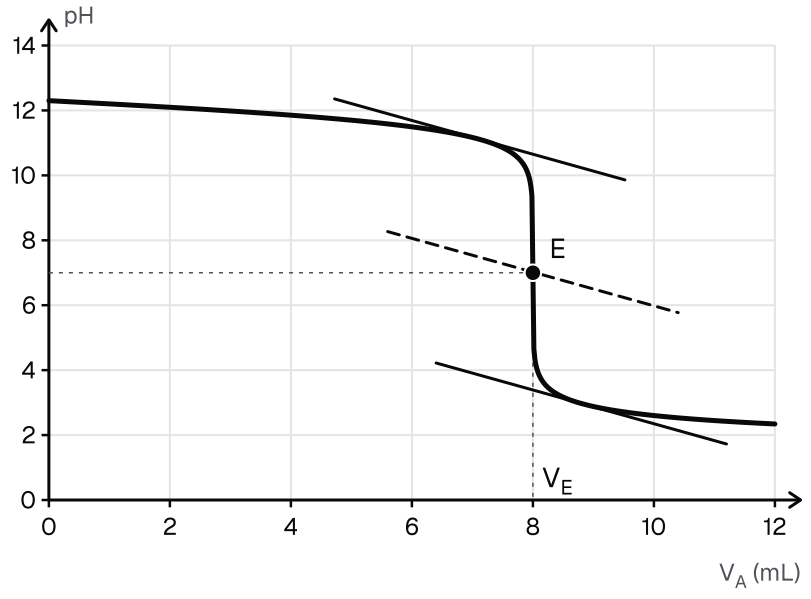
Tableau d'avancement.

État	HO^-	H_3O^+	H_2O
initial	C_1V_B	C_AV_E	en excès
équivalence	$C_1V_B - x_E$	$C_AV_E - x_E$	en excès

Concentration. L'eau, solvant, est en excès ; les deux réactifs sont épuisés : $C_1V_B = C_AV_E$.

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{C_AV_E}{V_B} \\ &= \frac{2{,}50 \times 10^{-2} \times 8{,}0}{10{,}0} \\ &= 2{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Le volume équivalent vaut $V_E \approx 8{,}0\,\text{mL}$ et la concentration de S_1 vaut $C_1 = 2{,}0 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.



Méthode des tangentes parallèles : VE ≈ 8,0 mL et pH à l'équivalence ≈ 7,00.

Équivalence E : V_E ≈ 8 mL, pH ≈ 7,00.

Méthode des tangentes parallèles : la parallèle équidistante coupe la courbe en un volume lu ≈ 8 mL ; lecture graphique.

7. 1,25 pts

Le déboucheur est-il conforme aux indications de son étiquette ? Justifier par un calcul.

INDICE

Comparer deux concentrations massiques : celle que donne le titrage et celle que l'on tire de l'étiquette.

CORRIGÉ

Concentration du déboucheur. $C_0 = 200\,C_1 = 4{,}0\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Concentration massique mesurée.

$$\begin{aligned} C_m &= C_0 \cdot M \\ &= 4{,}0 \times 40{,}0 \\ &= 1{,}6 \times 10^{2}\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Concentration massique annoncée. Un litre de S_0 a une masse de $1\,280\,\text{g}$, dont $12{,}5\,\%$ d'hydroxyde de sodium :

$$\begin{aligned} C'_m &= 0{,}125 \times 1\,280 \\ &= 160\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Les deux concentrations massiques coïncident : le déboucheur est conforme aux indications de son étiquette.

8. 0,5 pts

Justifier, sans lire la courbe, la valeur du pH à l'équivalence.

INDICE

Quels ions restent en solution à l'équivalence ? Ont-ils une propriété acido-basique ?

CORRIGÉ

À l'équivalence, la solution ne contient que des ions Na^+ et Cl^-, sans propriété acido-basique, et l'eau : elle est neutre.

Le pH à l'équivalence vaut donc $7{,}0$ à $25\,^\circ\text{C}$, ce que confirme la courbe.

9. 0,5 pts

Choisir l'indicateur coloré adapté et décrire son changement de teinte.

INDICE

Chercher la zone de virage qui contient le pH à l'équivalence ; le pH monte-t-il ou descend-il ?

CORRIGÉ

La zone de virage du bleu de bromothymol, de $6{,}0$ à $7{,}6$, contient $\text{pH}_E = 7{,}0$. Le pH diminue pendant le titrage : l'indicateur passe de sa teinte basique à sa teinte acide.

Le bleu de bromothymol est l'indicateur adapté : la solution passe du bleu au jaune à l'équivalence.

Exercice 4 5,25 pts

Conservateur à l'acide sorbique : réaction et prédominance

L'acide sorbique $\mathrm{C_5H_7COOH}$ et l'ion sorbate $\mathrm{C_5H_7COO^-}$ servent de conservateurs dans des boissons ; seule la forme acide protège contre les moisissures. Les deux parties sont indépendantes. Données à $25\,^\circ\mathrm{C}$: $\mathrm{p}K_A(\mathrm{C_5H_7COOH/C_5H_7COO^-}) = 4{,}76$; $\mathrm{p}K_A(\mathrm{CO_2,H_2O/HCO_3^-}) = 6{,}40$.

1. 0,5 pts

Partie 1 : réaction avec l'ion hydrogénocarbonate

On introduit $n_1 = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$ d'acide sorbique et $n_2 = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$ d'hydrogénocarbonate de sodium dans de l'eau. On donne $10^{1{,}64} \approx 43{,}7$ et $10^{0{,}82} \approx 6{,}61$.

Écrire l'équation de la réaction entre l'acide sorbique et l'ion hydrogénocarbonate $\mathrm{HCO_3^-}$.

INDICE

L'ion hydrogénocarbonate est la base de quel couple ?

CORRIGÉ

L'acide sorbique cède un proton à l'ion hydrogénocarbonate, base du couple $\mathrm{CO_2,H_2O/HCO_3^-}$:

$$\begin{aligned}&\mathrm{C_5H_7COOH_{(aq)}}\\&+\mathrm{HCO_{3\,(aq)}^-}\\&\rightleftharpoons\mathrm{C_5H_7COO_{(aq)}^-}\\&+\mathrm{CO_{2\,(aq)}}+\mathrm{H_2O_{(\ell)}}\end{aligned}$$

Cette équation traduit la réaction de l'acide sorbique sur l'ion hydrogénocarbonate.

2. 0,75 pts

Calculer la constante d'équilibre K de cette réaction. Est-elle pratiquement totale ?

INDICE

Repérer le couple de l'acide qui réagit, puis comparer K au seuil d'une réaction pratiquement totale.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned}K&=10^{\,6{,}40-4{,}76}\\&=10^{1{,}64}\\&\approx 4{,}4\times10^{1}\end{aligned}$$

Les deux $\mathrm{p}K_A$ ont deux décimales : K garde deux chiffres significatifs.

La constante vaut $K \approx 4{,}4 \times 10^{1}$, inférieure à 10^{4} : la réaction n'est pas pratiquement totale.

3. 1,25 pts

Dresser le tableau d'avancement, puis calculer l'avancement final x_f et le taux d'avancement final τ. On admet que le dioxyde de carbone reste dissous.

INDICE

Écrire chaque concentration avec le même volume V de solution : que devient V dans le quotient ?

CORRIGÉ

Tableau d'avancement. L'eau, solvant, est en excès.

État	C_5H_7COOH	HCO_3^-	$C_5H_7COO^-$	CO_2
initial	n_1	n_2	0	0
final	$n_1 - x_f$	$n_2 - x_f$	x_f	x_f

Quotient à l'équilibre. Le volume se simplifie ; comme $n_1 = n_2 = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}$, les deux termes du dénominateur sont égaux :

$$\begin{aligned} K &= \frac{x_f \cdot x_f}{(n_1 - x_f)(n_2 - x_f)} \\ &= \left(\frac{x_f}{n_1 - x_f}\right)^2 \end{aligned}$$

Avancement final. $\dfrac{x_f}{n_1 - x_f} = \sqrt{K} = 10^{0{,}82} \approx 6{,}61$:

$$\begin{aligned} x_f &= \frac{n_1 \times 6{,}61}{7{,}61} \\ &= 8{,}7 \times 10^{-4}\,\text{mol} \end{aligned}$$

Taux d'avancement final.

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{x_f}{n_1} \\ &= 0{,}87 \end{aligned}$$

L'avancement final vaut $x_f = 8{,}7 \times 10^{-4}\,\text{mol}$ et le taux d'avancement final $\tau = 0{,}87$.

4. 0,5 pts

Partie 2 : forme active du conservateur

Le tableau donne le pH mesuré, à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$, de trois boissons qui contiennent ce conservateur.

Boisson	A	B	C
pH	$2{,}9$	$4{,}0$	$5{,}1$

Données :

- $\log 9 \approx 0{,}95$;
- $10^{-0{,}76} \approx 0{,}174$.

Indiquer la forme prédominante du couple de l'acide sorbique dans chaque boisson.

INDICE

Comparer chaque pH au $\mathrm{p}K_A$ de l'acide sorbique.

CORRIGÉ

Dans A et B, $\mathrm{pH} < 4{,}76$: on est dans le domaine de la forme acide. Dans C, $5{,}1 > 4{,}76$: on est dans celui de la forme basique.

L'acide sorbique prédomine dans les boissons A et B, l'ion sorbate dans la boisson C.

5. 0,5 pts

La boisson B est gazeuse. Décrire comment mesurer son pH avec précision au laboratoire.

INDICE

Penser au réglage de l'appareil avant la mesure, et aux bulles de gaz au contact de la sonde.

CORRIGÉ

On étalonne le pH-mètre avec deux solutions tampons qui encadrent la valeur attendue, de pH $4{,}0$ et $7{,}0$, en rinçant la sonde à l'eau distillée entre deux solutions. On verse la boisson dans un bécher, on l'agite doucement pour que les bulles ne restent pas collées à la sonde, et on lit le pH à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ une fois l'affichage stable.

Le pH de la boisson B se mesure donc avec un pH-mètre étalonné sur deux tampons, la sonde plongée dans l'échantillon agité doucement.

6. 0,5 pts

Calculer le pourcentage de la forme acide du conservateur dans la boisson B.

INDICE

Écrire le pourcentage de la forme acide en fonction du pH et du pKA du couple.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned}\%\,\mathrm{C_5H_7COOH} &= \frac{100}{1+10^{\,4{,}0-4{,}76}}\\ &= \frac{100}{1{,}174}\\ &\approx 85\end{aligned}$$

Environ $85\,\%$ du conservateur est sous forme acide dans la boisson B.

7. 1,25 pts

On juge le conservateur efficace si sa forme acide représente au moins $90\,\%$ du couple. Déterminer le pH maximal qui satisfait cette condition et dire dans quelles boissons il est efficace.

INDICE

Traduire 90 % de forme acide par un rapport des concentrations, puis utiliser la relation entre le pH et le pKA.

CORRIGÉ

Il faut $[\mathrm{C_5H_7COOH}] \geq 9\,[\mathrm{C_5H_7COO^-}]$, soit $\log\dfrac{[\mathrm{C_5H_7COO^-}]}{[\mathrm{C_5H_7COOH}]} \leq -\log 9$:

$$\begin{aligned}\mathrm{pH} &\leq \mathrm{p}K_A - \log 9\\ &\leq 4{,}76 - 0{,}95\\ &\leq 3{,}81\end{aligned}$$

Seule la boisson A, de pH $2{,}9$, vérifie cette condition ; dans B, la forme acide ne représente qu'environ $85\,\%$ du couple.

Le pH maximal vaut $3{,}81$: le conservateur n'est efficace que dans la boisson A.

Exercice 5 6,25 pts

Acide propanoïque : exploitation des mesures d'un titrage

Un élève titre $V_A = 20{,}0\,\text{mL}$ d'une solution d'acide propanoïque $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, de concentration C_A inconnue, par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 2{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, à $25\,^\circ\text{C}$. Il note au pH-mètre le pH après chaque ajout de volume V (tableau de mesures). Les deux parties sont indépendantes.

V (mL)	pH
0	3,44
2,0	4,28
4,0	4,70
5,0	4,87
6,0	5,05
8,0	5,47
9,0	5,83
9,5	6,15
10,0	8,35
10,5	10,52
11,0	10,81
12,0	11,10
14,0	11,37
16,0	11,52

1. 0,5 pts

Partie 1 : exploitation des mesures

Écrire l'équation de la réaction de titrage.

INDICE

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

CORRIGÉ

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

$$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$$

Cette équation, à une seule flèche, est celle de la réaction de titrage.

2. 0,5 pts

Définir l'équivalence d'un titrage.

INDICE

Penser aux quantités des deux réactifs et aux coefficients de l'équation.

CORRIGÉ

À l'équivalence, la quantité d'ions hydroxyde versée et la quantité d'acide propanoïque initialement présente sont dans le rapport des coefficients de l'équation de titrage : les deux réactifs sont alors entièrement consommés.

L'équivalence est donc l'état du système où réactif titré et réactif titrant ont été mélangés dans les proportions de l'équation.

3. 0,5 pts

Repérer dans le tableau le volume V_E versé à l'équivalence.

INDICE

Où le pH varie-t-il le plus pour un même ajout ?

CORRIGÉ

Le pH passe de $6{,}15$ à $10{,}52$ entre $9{,}5\,\text{mL}$ et $10{,}5\,\text{mL}$: c'est le saut de pH, et l'équivalence se situe en son milieu.

Le volume versé à l'équivalence vaut $V_E \approx 10{,}0\,\text{mL}$.

4. 0,75 pts

Dresser le tableau d'avancement du titrage à l'équivalence et déterminer C_A.

INDICE

Quelles quantités sont épuisées à l'équivalence ?

CORRIGÉ

État	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	HO^-	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$
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 : $x_E = C_A V_A = C_B V_E$.

$$\begin{aligned} C_A &= \frac{C_B V_E}{V_A} \\ &= \frac{2{,}00 \times 10^{-2} \times 10{,}0}{20{,}0} \\ &= 1{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

La concentration de la solution d'acide propanoïque vaut $C_A = 1{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

5. 0,5 pts

Déterminer le $\mathrm{p}K_A$ du couple $\mathrm{C_2H_5COOH/C_2H_5COO^-}$ à l'aide du tableau.

INDICE

Pour quel volume versé le pH d'un acide faible titré par une base forte donne-t-il le $\mathrm{p}K_A$?

CORRIGÉ

À la demi-équivalence, $V = \dfrac{V_E}{2} = 5{,}0\,\mathrm{mL}$, le tableau donne $\mathrm{pH} = 4{,}87$; l'acide propanoïque est faible et titré par une base forte.

Le $\mathrm{p}K_A$ du couple de l'acide propanoïque vaut environ $4{,}87$.

6. 0,5 pts

Montrer, à l'aide du pH initial, que l'acide propanoïque est un acide faible.

INDICE

Quel pH aurait une solution d'acide fort de même concentration ?

CORRIGÉ

Un acide fort de concentration $C_A = 1{,}00 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ aurait un pH égal à $-\log C_A = 2{,}000$. Le pH mesuré pour $V = 0$ vaut $3{,}44$, plus grand : $[\mathrm{H_3O^+}] < C_A$, la réaction avec l'eau est limitée.

Le pH initial montre que l'acide propanoïque est un acide faible.

7. 0,5 pts

Partie 2 : mélange avant l'équivalence

On admet les valeurs suivantes, à $25\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Données :

- $\mathrm{p}K_A(\mathrm{C_2H_5COOH}/\mathrm{C_2H_5COO^-}) = 4{,}87$;
- $\mathrm{p}K_A(\mathrm{H_2O}/\mathrm{HO^-}) = \mathrm{p}K_e = 14{,}0$;
- l'équivalence est atteinte pour $V_E = 10{,}0\,\mathrm{mL}$;
- $10^{9{,}13} \approx 1{,}35 \times 10^{9}$;
- $\log 4 \approx 0{,}60$.

Calculer la constante d'équilibre K de la réaction de titrage et conclure.

INDICE

Identifier les deux couples mis en jeu et celui de l'acide qui réagit.

CORRIGÉ

L'acide qui réagit appartient au couple $\mathrm{C_2H_5COOH}/\mathrm{C_2H_5COO^-}$, la base $\mathrm{HO^-}$ au couple $\mathrm{H_2O}/\mathrm{HO^-}$:

$$\begin{aligned} K &= 10^{\,14{,}0 - 4{,}87} \\ &= 10^{9{,}13} \\ &\approx 1{,}3 \times 10^{9} \end{aligned}$$

La constante vaut $K \approx 1{,}3 \times 10^{9}$, bien plus que 10^{4} : la réaction de titrage est pratiquement totale, comme l'exige un titrage.

8. 1,5 pts

Question de synthèse. Pour un volume V versé avant l'équivalence ($0 < V < V_E$), établir à l'aide d'un tableau d'avancement la relation $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + \log \dfrac{V}{V_E - V}$. Calculer le pH pour $V = 8{,}0\,\mathrm{mL}$ et le comparer à la valeur mesurée.

INDICE

Quel réactif limite la réaction avant l'équivalence ? Exprimer ensuite les quantités des deux formes du couple à l'aide de C_B, V et V_E.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement. Avant l'équivalence, les ions hydroxyde sont limitants : $x_{\max} = C_B V$.

État	$\mathrm{C_2H_5COOH}$	$\mathrm{HO^-}$	$\mathrm{C_2H_5COO^-}$
initial	$C_A V_A$	$C_B V$	0
final	$C_A V_A - C_B V$	0	$C_B V$

Relation entre le pH et V. Comme $C_A V_A = C_B V_E$, il reste $C_B(V_E - V)$ d'acide pour $C_B V$ d'ion propanoate, dans le même volume :

$$\begin{aligned} \mathrm{pH} &= \mathrm{p}K_A + \log \frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{AH}]} \\ &= \mathrm{p}K_A + \log \frac{C_B V}{C_B (V_E - V)} \\ &= \mathrm{p}K_A + \log \frac{V}{V_E - V} \end{aligned}$$

Application à $V = 8{,}0\,\mathrm{mL}$.

$$\begin{aligned} \mathrm{pH} &= 4{,}87 + \log \frac{8{,}0}{2{,}0} \\ &= 4{,}87 + 0{,}60 \\ &= 5{,}47 \end{aligned}$$

Comparaison. Le tableau de mesures donne $5{,}47$ pour $V = 8{,}0\,\mathrm{mL}$.

Le pH calculé pour $V = 8{,}0\,\mathrm{mL}$, $5{,}47$, coïncide avec la valeur mesurée : la relation établie décrit bien le mélange avant l'équivalence.

9. 1 pts

À l'aide de la relation précédente, déterminer le volume V pour lequel $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_A + 1$, puis situer ce volume dans le tableau de mesures.

INDICE

Que doit valoir le rapport $\dfrac{V}{V_E - V}$?

CORRIGÉ

Il faut $\log \dfrac{V}{V_E - V} = 1$, soit $V = 10\,(V_E - V)$:

$$\begin{aligned} V &= \frac{10\,V_E}{11} \\ &= \frac{10 \times 10{,}0}{11} \\ &= 9{,}09\,\mathrm{mL} \end{aligned}$$

On cherche $\mathrm{pH} = 5{,}87$: le tableau donne $5{,}83$ à $9{,}0\,\mathrm{mL}$ et $6{,}15$ à $9{,}5\,\mathrm{mL}$, donc ce pH est atteint entre ces deux volumes, près de $9{,}0\,\mathrm{mL}$.

Le pH vaut $\mathrm{p}K_A + 1$ pour $V = 9{,}09\,\mathrm{mL}$, en accord avec les mesures du tableau.